

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 6 月 5 日 (05.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/046083 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 101/00 [JP/JP]; 〒100-6006 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12404
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 28 日 (28.11.2002) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原科 初彦 (HARASHINA, Hatsuhiro) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県富士市宮島973番地ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 山田 真也 (YAMADA, Shinya) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県富士市宮島973番地ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-367988
2001 年 11 月 30 日 (30.11.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) (74) 代理人: 鎌田 充生 (KUWATA, Mitsuo); 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番19号フヨビル10階 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物

(57) Abstract: A flame-retardant resin composition which comprises 100 parts by weight of a base resin (A), 10 to 300 parts by weight of a flame retardant (B), and 1 to 200 parts by weight of an inorganic filler (C) (glass fibers and/or glass flakes). The flame retardant (B) comprises a polyphenylene oxide resin and/or polyphenylene sulfide resin (B1), a phosphoric ester (B2), and a nitrogenous cyclic compound (B3) (e.g., a polyphosphoric acid salt of an aminated triazine compound). The inorganic filler (C) has been treated with a surface-treating agent or binder comprising a novolak epoxy resin. This resin composition is inhibited from dripping and is useful for obtaining a highly flame-retardant molding.

(57) 要約:

難燃性樹脂組成物は、ベース樹脂 (A) 100重量部に対して、10～300重量部の難燃剤 (B) と1～200重量部の無機充填剤 (C) (ガラス繊維及び/又はガラスフレーク) とで構成される。前記難燃剤 (B) は、ポリフェニレンオキシド系樹脂及び/又はポリフェニレンスルフィド系樹脂 (B1)、リン酸エステル類 (B2)、及び窒素含有環状化合物 (B3) (アミノ基含有トリアジン化合物のポリリン酸塩など) で構成され、前記無機充填剤 (C) は、ノボラック型エポキシ樹脂を含む表面処理剤又は収束剤で処理されている。このような樹脂組成物は、ドリッピングが抑制され、高度に難燃化された成形体を得るのに有用である。



(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

明 細 書

難燃性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、ドリップング防止効果に優れた難燃性樹脂組成物及び成形体に関する。

背景技術

- 10 熱可塑性樹脂のうち、ポリエステル系樹脂は、優れた機械的特性、電気的特性、耐候性、耐水性、耐薬品性及耐溶剤性を有する。このため、エンジニアリングプラスチックとして電気・電子部品、機械機構部品、自動車部品など種々の用途に利用されている。一方、ポリエステル系樹脂には、利用分野が拡大するにつれ、機械的特性の
- 15 向上とともに、安全上、難燃性であることが要求される。一般には、ポリエステル系樹脂に、ハロゲン化合物やアンチモン化合物を用いた難燃剤を添加することにより、難燃化する方法が知られている。しかし、ハロゲン系難燃剤においては、燃焼分解時にダイオキシン系化合物を多量に発生する場合があります、環境上好ましくない。そこ
- 20 で、非ハロゲン系の難燃剤として、ポリカーボネート系樹脂とリン系化合物とを使用してポリエステル系樹脂を難燃化する方法が提案されている。

特開平 10-168297 号公報には、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート系樹脂、有機リン系難燃剤及び安定化赤リン

25 で構成された難燃性樹脂組成物が開示されている。また、特開平 10-168295 号公報には、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂及び安定化赤リンとオレフィン系樹脂からなるマスターバッチで構成された難燃性樹脂組成物が開示されている。

前記非ハロゲン系難燃剤は、有害なハロゲンを含まないものの、

ハロゲン系難燃剤と比較して、難燃性が劣るため、多量の難燃剤を必要とする。多量の難燃剤の添加は、ブリードアウトや樹脂の機械的特性の低下を引き起こす。そのため、難燃性ととも、機械的特性及び成形性を向上させることは困難である。

- 5 一方、ポリフェニレンオキシド樹脂とリン系化合物とを使用してポリエステル系樹脂を難燃化する方法も知られている。例えば、特開昭60-47056号公報には、熱可塑性線状ポリエステル樹脂と、ポリフェニレンオキシド樹脂、有機リン酸エステル、及び臭素化合物からなる難燃剤とを混和した熱可塑性樹脂組成物が開示され
- 10 ている。しかし、この方法でも、ハロゲン化合物を用いているため、環境上好ましくない。

- そこで、ハロゲン化合物を用いることなく、ポリエステル樹脂を難燃化することが考えられる。例えば、特表平6-504563号公報には、ポリブチレンテレフタレートとポリフェニレンオキシド
- 15 とレゾルシノールジホスフェートとからなる樹脂組成物が記載されている。しかし、この樹脂組成物は、UL-94耐熱性試験結果がV-2程度であり、難燃性が充分でない。また、樹脂組成物の燃焼に伴って、ドリッピングが生じる。

- 従って、本発明の目的は、ドリッピングが抑制された難燃性樹脂
- 20 組成物及び成形体を提供することにある。

本発明の他の目的は、非ハロゲン系の難燃剤を用いて、ベース樹脂の特性を低下させることなく、高いレベルで難燃化された樹脂組成物及び成形体を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、特定の難燃剤とノボラック型エポキシ樹脂で処理された無機充填剤とを組み合わせると、ベース樹脂、特にポリエステル系樹脂を高いレベルで難燃化でき、高温におけるドリッピングを防止できるこ

とを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明の難燃性樹脂組成物は、ベース樹脂（A）と難燃剤（B）と無機充填剤（C）とで構成された難燃性樹脂組成物であって、前記難燃剤は、ポリフェニレンオキシド系樹脂及びポリフェニレンスルフィド系樹脂から選択された少なくとも一種（B 1）、リン酸エステル類（B 2）、及び窒素含有環状化合物（B 3）で構成され、前記無機充填剤（C）はノボラック型エポキシ樹脂を含む表面処理剤又は収束剤で処理されている。前記無機充填剤（C）は、ガラス繊維及びガラスフレークから選択された少なくとも一種であってもよい。表面処理量は、無機充填剤 100 重量部に対して、表面処理剤又は収束剤 0.01～5 重量部程度であってもよい。前記ベース樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂などが例示できる。特にベース樹脂がポリエステル系樹脂（A）の場合は、1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、C₂₋₄アルキレンテレフタレート及びC₂₋₄アルキレンナフタレートから選択された少なくとも1種の単位を有するホモ又はコポリエステルであってもよい。リン酸エステル類（B 2）は縮合リン酸エステルであってもよく、窒素含有環状化合物（B 3）は、アミノ基含有トリアジン化合物のポリリン酸塩及びポリリン酸アミドから選択された少なくとも一種であってもよい。難燃性樹脂組成物は、ベース樹脂（A）100重量部に対して、難燃剤（B）10～300重量部、及び無機充填剤（C）1～200重量部程度を含有していてもよい。難燃剤（B）は、リン酸エステル類（B 2）100重量部に対して、ポリフェニレンオキシド系樹脂及びポリフェニレンスルフィド系樹脂（B 1）10～500重量部と、窒素含有環状化合物（B 3）0～1000重量部とを含有していてもよい。

本発明には、特に、ポリブチレンテレフタレート及びブチレンテレフタレートを主成分とするコポリエステル、ポリエチレンテレフ

タレート及びエチレンテレフタレートの主成分とするコポリエステルから選択された少なくとも一種のポリエステル系樹脂（Ａ）と難燃剤（Ｂ）とガラス繊維（Ｃ）とで構成された難燃性樹脂組成物であって、前記難燃剤（Ｂ）が、下記成分（Ｂ１）、（Ｂ２）及び（Ｂ

5 3）で構成され

（Ｂ１）ポリフェニレンオキシド系樹脂及びポリフェニレンスルフィド系樹脂から選択された少なくとも一種、

（Ｂ２）縮合リン酸エステル、

（Ｂ３）メラミン及びメラミン縮合物から選択された少なくとも

10 1種と縮合度３～２００のポリリン酸との塩

、前記ガラス繊維（Ｃ）の表面が、ガラス繊維１００重量部に対して、ノボラック型エポキシ樹脂を含む表面処理剤又は収束剤０．０５～３重量部で処理されている難燃性樹脂組成物が含まれる。

難燃性樹脂組成物は、さらに、スチレン系樹脂（Ｄ）を含有して

15 もよい。また、難燃性樹脂組成物は、樹脂状難燃助剤（芳香族樹脂）（Ｅ１）及び無機系難燃助剤（Ｅ２）から選ばれた少なくとも一種の難燃助剤を含んでもよい。前記樹脂状難燃助剤（Ｅ１）としては、ヒドロキシル基及びアミノ基のうち少なくとも一方を有する芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂、ポリアリレート系樹脂、芳香族エ

20 ポキシ樹脂、並びにポリカーボネート系樹脂から選択された少なくとも一種の芳香族樹脂が使用でき、前記無機系難燃助剤（Ｅ２）としては、ホウ酸金属塩、リン酸水素金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、及び赤リンから選択された少なくとも一種が使用できる。

25 また、前記難燃性樹脂組成物は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系安定剤、無機系安定剤、活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物（反応性安定剤）、フッ素系樹脂を含んでもよい。

本発明には、前記難燃性樹脂組成物で形成された成形体も含まれ

る。前記成形体は、電気・電子部品、オフィスオートメーション（OA）機器部品、家電機器部品、自動車部品、又は機械機構部品などとして有用である。

5 発明を実施するための最良の形態

[ベース樹脂]

ベース樹脂としては、特に制限されず、種々の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などが挙げられる。ベース樹脂を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂などが好ましく使用できる。

（ポリエステル系樹脂）

ポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分との重縮合、オキシカルボン酸又はラク톤の重縮合、またはこれらの成分の重縮合などにより得られるホモポリエステル又はコポリエステルである。好ましいポリエステル系樹脂は、通常、飽和ポリエステル系樹脂、特に芳香族飽和ポリエステル系樹脂が含まれる。

ジカルボン酸成分としては、例えば、芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエーテルジカルボン酸、ビス（4-カルボキシフェニル）エーテル、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸などの炭素数8～16程度のジカルボン酸）などが挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸（例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ダイマー酸などの炭素数4～40程度のジカルボン酸、好ましくは炭素数4～14程度のジカルボン酸）、脂環式ジカルボン酸（例えば、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロ

テレフタル酸、ハイミック酸などの炭素数 8 ～ 12 程度のジカルボン酸)、又はこれらの誘導体 (例えば、低級アルキルエステル、アリアルエステル、酸無水物などのエステル形成可能な誘導体) などを併用してもよい。これらのジカルボン酸成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。さらに、必要に応じて、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸などを併用してもよい。

好ましいジカルボン酸成分には、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が含まれる。

- 10 ジオール成分には、例えば、脂肪族アルキレンジオール (例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサレンジオール、オクタレンジオール、デカンジオールなどの炭素数 2 ～ 12 程度の脂肪族グリコール、好ましくは炭素数 2 ～ 10 程度の脂肪族グリコール)、ポリオキシアルキレングリコール [アルキレン基の炭素数が 2 ～ 4 程度であり、複数のオキシアルキレン単位を有するグリコール、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジテトラメチレングリコール、
- 15 トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど]、脂環族ジオール (例えば、1, 4-シクロヘキサレンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノール A など) などが挙げられる。また、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピフェノール、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス- (4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) プロパン、キシリレングリコールなどの芳香族
- 20 ジオールを併用してもよい。これらのジオール成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。さらに、必要に応じて、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオールを併用してもよい。

好ましいジオール成分には、 C_{2-6} アルキレングリコール（エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどの直鎖状アルキレングリコール）、繰返し数が2～4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール [ジエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ（オキシ- C_{2-4} アルキレン）単位を含むグリコール]、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが含まれる。

オキシカルボン酸には、例えば、オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸、ヒドロキシフェニル酢酸、グリコール酸、オキシカプロン酸などのオキシカルボン酸又はこれらの誘導体などが含まれる。

ラクトンには、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン（例えば、 ϵ -カプロラクトンなど）などの C_{3-12} ラクトンなどが含まれる。

好ましいポリエステル系樹脂には、アルキレンテレフタレート、アルキレンナフタレートなどのアルキレンアリレートを主成分（例えば、50～100重量%、好ましくは75～100重量%程度）とするホモポリエステル又はコポリエステル [例えば、ポリアルキレンテレフタレート（例えば、ポリ（1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）（PCT）；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンテレフタレート（PPT）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などのポリ C_{2-4} アルキレンテレフタレート）、ポリアルキレンナフタレート（例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリ C_{2-4} アルキレンナフタレート）などのホモポリエステル；アルキレンテレフタレート及び／又はアルキレンナフタレート単位を主成分（例えば、50重量%以上）として含有するコポリエステル] が含まれる。特に好ましいポリエステル系樹脂には、ブチレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリブチレンテレフタレート系樹脂（例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートコポリエステル）、エ

チレンテレフタレート単位を主成分として含有するポリエチレンテレフタレート系樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートコポリエステル）が含まれる。なお、これらのポリエステル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

また、コポリエステルにおいて、共重合可能な単量体としては、 C_{2-6} アルキレングリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどの直鎖状アルキレングリコールなど）、繰返し数が2～4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール（ジエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ（オキシ- C_{2-4} アルキレン）単位を含むグリコールなど）、 C_{6-12} 脂肪族ジカルボン酸（アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸など）、芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸など）、オキシカルボン酸（オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸など）などが挙げられる。なお、ポリエステル系樹脂は、熔融成形性などを損なわない限り、直鎖状のみならず分岐鎖構造を有していてもよく、架橋されていてもよい。また、液晶ポリエステルであってもよい。このようなポリエステル系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

ポリエステル系樹脂は、慣用の方法、例えば、エステル交換、直接エステル化法などにより製造できる。

ポリエステル系樹脂の数平均分子量は、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 100 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 70 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ 程度である。

（ポリアミド系樹脂）

ポリアミド系樹脂には、ジアミンとジカルボン酸とから誘導されるポリアミド；アミノカルボン酸、必要に応じてジアミン及び／又はジカルボン酸を併用して得られるポリアミド；ラクタム、必要に

応じてジアミン及び／又はジカルボン酸との併用により誘導されたポリアミドが含まれる。ポリアミド系樹脂には、少なくとも2種の異なったポリアミド形成成分により形成されるコポリアミドも含まれる。

- 5 ジアミンとしては、例えば、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン；ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタンなどの脂環族ジアミンが挙げられる。また、フェニレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミンを併用してもよい。これらのジアミンは1種で又は2種以上使用できる。
- 10

- ジカルボン酸としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、オクタデカン二酸などのC₄₋₂₀脂肪族ジカルボン酸；二量体化脂肪酸（ダイマー酸）；シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸やシクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸やテレフタル酸、ナフタレンカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。
- 15
- 20

 アミノカルボン酸としては、例えば、アミノヘプタン酸、アミノノナン酸、アミノウンデカン酸などのC₄₋₂₀アミノカルボン酸が例示される。アミノカルボン酸も一種又は二種以上使用できる。

- ラクタムとしては、例えば、ブチロラクタム、ピバロラクタム、カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカラクタムなどのC₄₋₂₀ラクタムが挙げられる。これらのラクタムも1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。
- 25

 ポリアミド系樹脂としては、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロ

ン 1 2 などの脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸および／又はイソフタル酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミンなど）とから得られるポリアミド、芳香族および脂肪族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸とアジピン酸）と脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン）とから得られるポリアミドなどが挙げられる。これらのポリアミドは単独で又は混合して使用できる。好ましいポリアミドには、非芳香族及び脂肪族ポリアミド（ナイロン 6、ナイロン 6 6、ナイロン 6 1 0、ナイロン 6 1 2、ナイロン 1 1、ナイロン 1 2 など）、半芳香族ポリアミド（ナイロン MXD 6、ナイロン 9 T など）、半芳香族共重合ポリアミド（ナイロン 6 T／6、ナイロン 6 T／6 6、ナイロン 6 T／1 2、ナイロン 6 I／6、ナイロン 6 I／6 6、ナイロン 6 T／6 I、ナイロン 6 T／6 I／6、ナイロン 6 T／6 I／6 6、ナイロン 6 T／M 5 T など）などが含まれる。

15 ポリアミド系樹脂は、1 種で又は 2 種以上組み合わせて使用できる。

（オレフィン系樹脂）

オレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの α -オレフィン（特に、 α -C₂₋₁₀オレフィン）の単独又は共重合体が挙げられる。好ましいオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などが挙げられる。

20

（アクリル系樹脂）

アクリル系樹脂には、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリルなど（メタ）アクリル系単量体の単独又は共重合体、あるいは（メタ）アクリル系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体などが含まれる。

25

（ビニル系樹脂）

- ビニル系樹脂としては、ビニル系単量体（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロトン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル；塩素含有ビニル単量体（例えば、塩化ビニル、クロロプレンなど）；フッ素含有ビニル単量体（例えば、フルオロエチレンなど）；メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどのビニルアミン類など）の単独又は共重合体、あるいは他の共重合可能なモノマーとの共重合体などが含まれる。
- 10 前記ビニル系樹脂の誘導體（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体など）も使用できる。

- 前記熱可塑性樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、樹脂の種類や用途に応じて適宜選択され、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 200 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。また、熱可塑性樹脂がポリエステル系樹脂の場合、数平均分子量は、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 100 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 70 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ 程度であってもよい。
- 15 20

前記熱可塑性樹脂は、単独で又は二種以上組合わせて使用してもよい。

- 好ましい熱可塑性樹脂としては、液晶ポリエステルであってもよいポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニル系樹脂などが挙げられ、特にポリエステル系樹脂（PBT系樹脂、PET系樹脂など）が好ましい。
- 25

[難燃剤 (B)]

本発明では、難燃剤 (B) を、ポリフェニレンオキシド系樹脂及び／又はポリフェニレンスルフィド系樹脂 (B1) と、リン酸エス

テル類（B 2）と、窒素含有環状化合物（B 3）とで構成することにより、ベース樹脂の特性を低下させることなく、高い難燃性を付与できる。

（B 1）ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂

ポリフェニレンオキシド系樹脂（ポリフェニレンエーテル系樹脂）には、単独重合体および共重合体が含まれる。単独重合体としては、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレン）オキシド、ポリ（2，5－ジメチル－1，4－フェニレン）オキシド、ポリ（2，5－ジエチル－1，4－フェニレン）オキシド、ポリ（2－メチル－6－エチル－1，4－フェニレン）オキシド、ポリ（2，6－ジ－*n*－プロピル－1，4－フェニレン）オキシド、ポリ（2－エチル－6－イソプロピル－1，4－フェニレン）オキシド、ポリ（2－メチル－6－メトキシ－1，4－フェニレン）オキシド、ポリ（2－メチル－6－ヒドロキシエチル－1，4－フェニレン）オキシド、ポリ（2，3，6－トリメチル－1，4－フェニレン）オキシド、ポリ（2，6－ジフェニル－1，4－フェニレン）オキシド、ポリ（2－メチル－6－フェニル－1，4－フェニレン）オキシド等のポリ（モノ、ジ又はトリ C₁₋₆ アルキル－フェニレン）オキシド、ポリ（モノ又はジ C₆₋₂₀ アリール－フェニレン）オキシド、ポリ（モノ C₁₋₆ アルキル－モノ C₆₋₂₀ アリール－フェニレン）オキシドなどが挙げられる。

ポリフェニレンオキシドの共重合体としては、前記単独重合体のモノマーユニットを2つ以上有する共重合体（例えば、2，6－ジメチル－1，4－フェニレンオキシド単位と、2，3，6－トリメチル－1，4－フェニレンオキシド単位とを有するランダム共重合体など）、ベンゼンホルムアルデヒド樹脂（フェノール樹脂などのベンゼン環含有化合物のホルムアルデヒド縮合物）やアルキルベンゼンホルムアルデヒド樹脂に、クレゾール、*p*－*tert*－ブチルフェノ

ールなどのアルキルフェノールを反応させて得られるアルキルフェノール変性ベンゼンホルムアルデヒド樹脂ブロックと、主体構造としてのポリフェニレンオキシドブロックとで構成された変性ポリフェニレンオキシド共重合体、ポリフェニレンオキシド又はその共重合体

5 合体にスチレン系重合体がグラフトしている変性グラフト共重合体などが挙げられる。

これらポリフェニレンオキシド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせ使用してもよい。

ポリフェニレンスルフィド樹脂（ポリフェニレンチオエーテル系樹脂）としては、ポリフェニレンスルフィド骨格－（Ar－S）－〔式中、Arはフェニレン基を示す〕を有する単独重合体又は共重合体が含まれる。フェニレン基（－Ar－）としては、例えば、p－フェニレン基、m－フェニレン基、o－フェニレン基、置換フェニレン基（例えば、C₁₋₅アルキル基などの置換基を有するアルキルフェニレン基や、フェニル基などの置換基を有するアリールフェニレン基）、p，p'－ジフェニレンスルホン基、p，p'－ビフェニレン基、p，p'－ジフェニレンエーテル基、p，p'－ジフェニレンカルボニル基等が例示できる。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、このようなフェニレン基から構成されるフェニレンスルフィド基のうち、同一の繰り返し単位を用いたホモポリマーであって

10 樹脂）として、ポリフェニレンスルフィド骨格－（Ar－S）－〔式中、Arはフェニレン基を示す〕を有する単独重合体又は共重合体が含まれる。フェニレン基（－Ar－）としては、例えば、p－フェニレン基、m－フェニレン基、o－フェニレン基、置換フェニレン基（例えば、C₁₋₅アルキル基などの置換基を有するアルキルフェニレン基や、フェニル基などの置換基を有するアリールフェニレン基）、p，p'－ジフェニレンスルホン基、p，p'－ビフェニレン基、p，p'－ジフェニレンエーテル基、p，p'－ジフェニレンカルボニル基等が例示できる。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、このようなフェニレン基から構成されるフェニレンスルフィド基のうち、同一の繰り返し単位を用いたホモポリマーであって

15 もよいし、組成物の加工性の点から、異種繰り返し単位を含むコポリマーであってもよい。

ホモポリマーとしては、p－フェニレンスルフィド基を繰り返し単位とする実質上線状のものが好ましく用いられる。コポリマーは、前記フェニレンスルフィド基の中で相異なる2種以上の組み合わせが使用できる。これらのうち、コポリマーとしては、p－フェニレンスルフィド基を主繰り返し単位とし、m－フェニレンスルフィド基を含む組み合わせが好ましく、耐熱性、成形性、機械的特性等の物性上の点から、p－フェニレンスルフィド基を60モル%（好まし

20 前記フェニレンスルフィド基の中で相異なる2種以上の組み合わせが使用できる。これらのうち、コポリマーとしては、p－フェニレンスルフィド基を主繰り返し単位とし、m－フェニレンスルフィド基を含む組み合わせが好ましく、耐熱性、成形性、機械的特性等の物性上の点から、p－フェニレンスルフィド基を60モル%（好まし

くは70モル%)以上含む実質上線状のコポリマーが特に好ましい。

ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、比較的低分子量の線状ポリマーを酸化架橋又は熱架橋により熔融粘度を上昇させ、成形加工性を改良したポリマーであってもよく、2官能性モノマーを主体とするモノマーから縮重合によって得られる実質的に線状構造の高分子量ポリマーであってもよい。得られる成形物の物性の点からは、縮重合によって得られる実質的に線状構造ポリマーの方が好ましい。又、ポリフェニレンスルフィド樹脂としては、前記のポリマーの他に、3個以上の官能基を有するモノマーを組み合わせることで重合した分岐又は架橋ポリフェニレンスルフィド樹脂、この樹脂を前記の線状ポリマーにブレンドした樹脂組成物も用いることができる。

ポリフェニレンスルフィド系樹脂としては、ポリフェニレンスルフィド(ポリ-1, 4-フェニレンスルフィドなど)やポリビフェニレンスルフィド(PBPS)の他、ポリフェニレンスルフィドケトン(PPSK)、ポリビフェニレンスルフィドスルホン(PPSS)等も使用できる。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせることで使用できる。

これらのポリフェニレンオキシド系樹脂及びポリフェニレンスルフィド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせることで使用できる。

(B2) リン酸エステル類

リン酸エステル類には、モノマー型リン酸エステル(リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル)、ポリマー型リン酸エステルなどが含まれる。

リン酸エステルとしては、脂肪族リン酸エステル[リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリイソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリイソブチル、リン酸ペンタエリスリトール(例えば、Great Lakes Chemical社のNH-1197、特開2001-106889号公報に記

載のビスクロリン酸エステルなど) などのリン酸トリ C₁₋₁₀ アルキルエステル; 前記リン酸トリエステルに対応するリン酸ジ C₁₋₁₀ アルキルエステル及びリン酸モノ C₁₋₁₀ アルキルエステルなど], 芳香族リン酸エステル [リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリキシリル、リン酸ジフェニルクレジル、リン酸トリ (イソプロピルフェニル)、リン酸ジフェニルエチルクレジルなどのリン酸トリ C₆₋₂₀ アリールエステルなど], 脂肪族-芳香族リン酸エステル [リン酸メチルジフェニル、リン酸フェニルジエチル、ポリフェノール (環状アルキレングリコールホスフェート) [レゾルシノールビス (ネオペンチレングリコールホスフェート)、ハイドロキノンビス (ネオペンチレングリコールホスフェート)、ピフェノールビス (ネオペンチレングリコールホスフェート)、ビスフェノール-A ビス (ネオペンチレングリコールホスフェート) など], スピロ環状芳香族リン酸エステル (ジフェニルペンタエリスリトールジホスフェート、ジクレジルペンタエリスリトールジホスフェート、ジキシリルペンタエリスリトールジホスフェート等) など] などが挙げられる。

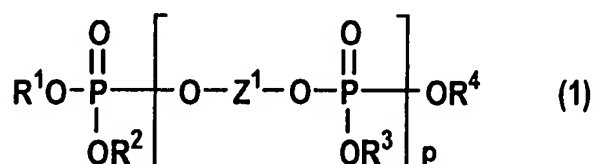
亜リン酸エステル (ホスホン酸エステル) には、例えば、芳香族亜リン酸エステル (アリールがフェニル、クレジル、キシリルなどである亜リン酸トリ C₆₋₂₀ アリールエステルなど)、脂肪族亜リン酸エステル (アルキルがメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルなどの亜リン酸トリ C₁₋₁₀ アルキルエステル; 前記亜リン酸トリアルキルエステルに対応する亜リン酸ジ又はモノ C₁₋₁₀ アルキルエステルなど)、有機亜リン酸エステル [例えば、C₁₋₆ アルキルホスホン酸ジ C₁₋₆ アルキル (ペンタエリスリトールビス (メチルホスホネート)、ペンタエリスリトールビス (エチルホスホネート)、ペンタエリスリトールビス (プロピルホスホネート)、ペンタエリスリトールビス (ブチルホスホネート) などのスピロ環状アルキルホスホン酸エステル)、アルキルが前記例示のアルキルである C₁₋₆ アルキルホスホン酸ジ C₆₋₁₀ アリール及び C₁₋₆ アルキル

ホスホン酸 C_{1-6} アルキル C_{6-10} アリールなどのアルキルホスホン
 酸ジエステル；前記アルキルホスホン酸ジエステルに対応する C_{6-10}
 アリールーホスホン酸ジエステル(ペンタエリスリトールビス(フェ
 ニルホスホネート)、ペンタエリスリトールビス(トルイルホスホ
 5 ネート)などのスピロ環状アリールホスホン酸エステルなど)； C_{6-10}
 アリールホスホン酸モノエステル(例えば、10-ヒドロキシ
 -9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン
 -10-オキシドなど)；ホスホノカルボン酸エステル(メトキシ
 カルボニルメチルホスホン酸ジメチルなどの前記アルキルホスホン
 10 酸ジエステルに対応する C_{1-4} アルコキシカルボニルオキシ C_{1-4} ア
 ルキルホスホン酸ジエステル)などのホスホノカルボン酸トリエス
 テル]などの各種ホスホン酸エステルが含まれる。また、アルキル
 又はアリール基で置換されていてもよい(環状)亜リン酸モノエス
 テル又はホスホノカルボン酸(例えば、アルキルホスホン酸モノア
 15 ルキルエステル、アルキルホスホン酸モノアリールエステル、アリ
 ールホスホン酸モノアルキルエステル、アリールホスホン酸モノア
 リールエステルなど)の金属塩(Ca, Mg, Zn, Ba, Al塩
 など)なども含まれる。これらの有機ホスホン酸エステル金属塩の
 代表的な化合物に関しては、例えば、特開昭63-22866号公
 20 報、特開平1-226891号公報、特開平4-234893号公
 報、特開平8-245659号公報、特開平9-272759号公
 報などを参照できる。

次亜リン酸エステル(ホスフィン酸エステル)には、アルキル基
 (C_{1-4} アルキル基など)又はアリール基(C_{6-10} アリール基など)
 25 が置換(一置換又は二置換)していてもよいホスフィン酸エステル
 (ホスフィン酸メチルなどのホスフィン酸 C_{1-6} アルキル、ホスフィ
 ン酸フェニルなどのホスフィン酸 C_{6-10} アリール、9, 10-ジヒ
 ドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシ
 ド、10- C_{1-30} アルキル又は C_{6-20} アリール置換-9, 10-ジ

ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドなどの環状ホスフィン酸エステルなど)などが含まれる。また、アルキル基又はアリール基が置換していてもよいホスフィニコカルボン酸エステル(例えば、3-メチルホスフィニコプロピオン酸エステル、3-フェニルホスフィニコプロピオン酸エステルなど)、及びその単独重合体や共重合体なども含まれる。

前記ポリマー型リン酸エステルとしては、縮合リン酸エステルを用いることができる。前記縮合リン酸エステルは、芳香族環を有する縮合リン酸エステルが挙げられ、例えば、下記式(1)で表される構造単位を有していてもよい。



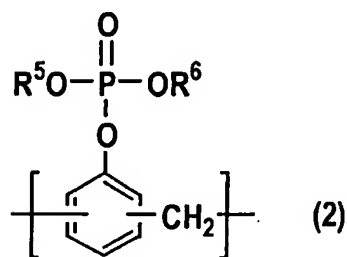
(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は置換基を有していてもよいアリール基を、 Z^1 は二価の芳香族性基を示す。 p は1以上の整数を示す)。

式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ で示されるアリール基としては、フェニル、ナフチル基などの C_{6-20} アリール基が挙げられ、アリール基の置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基が挙げられる。また、二価の芳香族性基としては、アリーレン基(例えば、フェニレン、ナフチレン基などの C_{6-20} アリーレン基など)、ピフェニレン基、ビスフェノール残基(ビスフェノールA残基、ビスフェノールD残基、ビスフェノールAD残基)などが挙げられる。 p は1以上の整数を示し、好ましくは1~100の整数、特に好ましくは1~30の整数である。

上記式(1)で表される縮合物としては、例えば、レゾルシノールホスフェート類[レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジクレジルホスフェート)、レゾルシノールビス(ジキシリルホスフェート)など]、ハイドロキノンホスフェート

類 [ハイドロキノンビス (ジフェニルホスフェート)、ハイドロキノ
ンビス (ジクレジルホスフェート)、ハイドロキノンビス (ジキシリ
ルホスフェート) など]、ピフェノールホスフェート類 [ピフェノー
ルビス (ジフェニルホスフェート)、ピフェノールビス (ジクレジル
5 ホスフェート)、ピフェノールビス (ジキシリルホスフェート) など]、
ビスフェノールホスフェート類 [ビスフェノールーAビス (ジフェ
ニルホスフェート)、ビスフェノールーAビス (ジクレジルホスフェ
ート)、ビスフェノールーAビス (ジキシリルホスフェート) など]
などが挙げられる。

10 また、前記ポリマー型リン酸エステルは、ヒドロキシル基を有す
るポリマー (フェノール樹脂など) のリン酸エステルであってもよ
い。このようなポリマーのリン酸エステルとしては、例えば、下記
式 (2) で表される構造単位を有するポリマーが挙げられる。



(式中、 R^5 及び R^6 はアリール基を示す)。

15 前記アリール基としては、前記例示のアリール基 (C_{6-20} アリール
基、特にフェニル基) 及び置換アリール基 (アルキル置換アリール
基) が挙げられる。

また、リン酸エステル類には、リン酸エステルの部分構造を有す
る含窒素リン酸エステル類 [例えば、ホスファゼン (鎖状及び/又
20 は環状フェノキシホスファゼン、多価フェノール類 (ハイドロキノ
ン、レゾルシノール、フロログリシンなどのポリヒドロキシフェノ
ール類; ピフェノール、ビスフェノール類 (ビスフェノールAなど))
などで変性されたアリールオキシホスファゼン (フェノキシホスフ
ァゼン、トリルオキシホスファゼン、トリルオキシフェノキシホス

ファゼンなど) など)、リン酸エステルアミド (特開 2002-226547 号公報、特開 2001-354684 号公報、特開 2000-327834 号公報、特開 2001-139823 号公報、特開 2000-154277 号公報、特開平 10-175985 号公報、特開平 8-59888 号公報、特開昭 63-2353 号公報、特開昭 54-19719 号公報記載の化合物など) など] なども含まれる。

好ましいリン酸エステルアミドとして、高分子量の縮合リン酸エステルアミドが挙げられる。このようなリン酸エステルアミドとしては、例えば、N-(ジアリールオキシホスフィニル)置換アルキレンアミン類 [例えば、N, N'-ビス(ジフェノキシホスフィニル)ピペラジン、N, N'-ビス(ジトルイルオキシホスフィニル)ピペラジン、N, N'-ビス(ジキシリルオキシホスフィニル)ピペラジン、N, N'-ビス(ジ又はトリメチルフェニルオキシホスフィニル)ピペラジンなど] ; ビス乃至テトラキス [(ジアリールオキシホスフィニル)アミノ]置換芳香族化合物類 [例えば、1, 3-又は 1, 4-ビス [(ジフェノキシホスフィニル)アミノ]ベンゼン、1, 3-又は 1, 4-ビス [(ジトルイルオキシホスフィニル)アミノ]ベンゼン、1, 3-又は 1, 4-ビス [(ジキシリルオキシホスフィニル)アミノ]ベンゼン、1, 3-又は 1, 4-ビス [(ジ又はトリメチルフェニルオキシホスフィニル)アミノ]ベンゼン、1, 3-又は 1, 4-ビス [(ジフェノキシホスフィニル)アミノメチル]ベンゼン、1, 3-又は 1, 4-ビス [(ジトルイルオキシホスフィニル)アミノメチル]ベンゼン、1, 3-又は 1, 4-ビス [(ジキシリルオキシホスフィニル)アミノメチル]ベンゼン、1, 3-又は 1, 4-ビス [(ジトリメチルフェニルオキシホスフィニル)アミノメチル]ベンゼンなど] ; N-(環状アルキレンジオキシホスフィニル)置換アルキレンアミン類 [例えば、N, N'-ビス(ネオペンチレンジオキシホスフィニル)ピペ

ラジンなど] ; ビス乃至テトラキス [(環状アルキレンジオキシホ
スフィニル) アミノ] 置換芳香族化合物類 [例えば、1, 3-又は
1, 4-ビス [(ネオペンチレンジオキシホスフィニル) アミノ]
ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス [(ネオペンチレンジオキシ
5 ホスフィニル) アミノメチル] ベンゼンなど] ; N- (環状アリー
レンジオキシホスフィニル) 置換アルキレンアミン類 [例えば、N,
N'-ビス (フェニレン-1, 2-ジオキシホスフィニル) ピペラ
ジン、1, 3-又は1, 4-ビス [(ビフェニレン-2, 2'-ジ
オキシホスフィニル) アミノメチル] ピペラジンなど] ; ビス乃至
10 テトラキス [(環状アリーレンジオキシホスフィニル) アミノ] 置
換芳香族化合物類 [例えば、1, 3-又は1, 4-ビス [(フェニ
レン-1, 2-ジオキシホスフィニル) アミノ] ベンゼン、1, 3-
-又は1, 4-ビス [(ビフェニレン-2, 2'-ジオキシホスフ
ィニル) アミノメチル] ベンゼンなど]、3, 9-ビス (N-置換
15 アミノ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファ
スピロ [5. 5] -ウンデカン-3, 9-ジオキシド類 [例えば、
N-置換アミノ基が、ジアルキルアミノ基 (ジエチルアミノ基など)、
環状アミノ基 (ピペリジノ基、ピペコリノ基、ジメチルピペリジノ
基、モルホリノ基など)、アリールアミノ基 (フェニルアミノ基な
20 ど)、アルキルアリールアミノ基 (メチルフェニルアミノ基など)
などであるスピロ環状リン酸エステルアミド] などが含まれる。こ
のようなリン酸エステルアミドは、商品名「リン酸エステルアミド
系難燃剤SPシリーズ (例えば、SP-601、SP-670、S
P-703、SP-720など)」 [四国化成工業 (株) 製] とし
25 て入手できる。

前記リン酸エステル類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用
できる。

好ましいリン酸エステル類には、芳香族リン酸エステル、縮合リ
ン酸エステルなど、特に縮合リン酸エステルが含まれる。

(B 3) 窒素含有環状化合物

窒素含有環状化合物には、窒素含有環状化合物又はその塩などが含まれる。

- 前記窒素含有環状化合物としては、少なくとも1つのアミノ基と、
- 5 少なくとも1つの窒素原子を環のヘテロ原子として有するヘテロ環状化合物が挙げられ、ヘテロ環は、窒素以外にイオウ、酸素などの他のヘテロ原子を有していてもよい。このような窒素含有ヘテロ環には、イミダゾール、チアジアゾール、チアジアソリン、フラザン、トリアゾール、チアジアジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、
- 10 トリアジン、プリンなどの複数の窒素原子を環の構成原子として有する5又は6員不飽和窒素含有ヘテロ環などが含まれる。このような窒素含有環のうち、複数の窒素原子を環の構成原子として有する5又は6員不飽和窒素含有環が好ましく、特に、トリアゾール及びトリアジンが好ましい。
- 15 トリアゾール化合物としては、1, 2, 3-トリアゾール類(1H-1, 2, 3-トリアゾール類; 2H-1, 2, 3-トリアゾール類など)、1, 2, 4-トリアゾール類(グアナゾールなどの1H-1, 2, 4-トリアゾール類; グアナジンなどの4H-1, 2, 4-トリアゾール類など)などが例示できる。アミノ基はトリアゾール環を構成する適当な原子(特に、炭素原子)に置換しており、
- 20 アミノ基の数は、例えば、1~3個程度、好ましくは1~2個程度である。

- トリアジン化合物としては、1, 3, 5-トリアジン類[メラミン、置換メラミン(2-メチルメラミンなどのアルキルメラミン、
- 25 グアニルメラミンなど)、メラミン縮合物(メラム、メレム、メロンなど)、メラミンの共縮合樹脂(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-メラミン樹脂、ベンゾグアニミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂など)などのメラミン又はその誘導体; シアヌール酸、イソシアヌール酸などのヒドロキシル基含有1,

3, 5-トリアジン; アンメリン、アンメリドなどのシアヌール酸
アミド類; グアナミン、メチルグアナミン、アセトグアナミン、ベン
ゾグアナミン、サクシノグアナミン、CTU-グアナミンなどの
グアナミン又はその誘導体など]、アミノ基含有1, 2, 3-トリア
5 ジン類(5-位、4, 5-位、4, 5, 6-位などのアミノ基が置
換した1, 2, 3-トリアジン、4-アミノ-ベンゾ-1, 2, 3-
トリアジンなど)、アミノ基含有1, 2, 4-トリアジン類(3-
位、5-位、3, 5-位などにアミノ基が置換した1, 2, 4-トリ
アジンなど)などの各種トリアジン類が挙げられる。アミノ基は
10 トリアジン環を構成する適当な原子(特に、炭素原子)に置換して
おり、アミノ基の数は、例えば、1~4個程度、好ましくは1~3
個程度、さらに好ましくは2~3個程度である。なお、前記ヒドロ
キシル基含有トリアジンは、他のトリアジン類(特にアミノ基含有
トリアジン類、例えば、メラミン、メラミン縮合物など)と塩を形
15 成してもよい。

好ましい窒素含有環状化合物には、アミノ基含有トリアジン化合
物、特にアミノ基含有1, 3, 5-トリアジン類(メラミン、メラ
ミン縮合物など、特にメラム、メレム)が含まれる。

窒素含有環状化合物の塩には、前記窒素含有環状化合物(アミノ
20 基を有する窒素含有環状化合物)と、酸素酸、有機リン酸、有機ス
ルホン酸との塩などが含まれる。

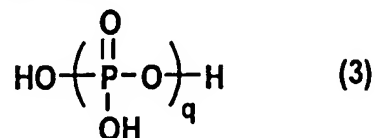
(i) 窒素含有環状化合物と酸素酸との塩

酸素酸との塩において、窒素含有環状化合物(アミノ基を有する
窒素含有環状化合物)は、環を構成する窒素原子部位(イミノ基)
25 で酸素酸と塩を形成してもよいが、通常、環に置換した少なくとも
1つのアミノ基と酸素酸とで塩を形成するのが好ましい。複数のア
ミノ基を有する場合、全てのアミノ基が酸素酸と塩を形成してい
てもよい。また、複数の同種又は異種の窒素含有化合物(前記窒素含
有環状化合物や他のアミノ基含有窒素含有化合物)が1つのポリ酸

と塩を形成して、ポリ酸の複塩を形成してもよい。

酸素酸には、硝酸、塩素酸（過塩素酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸など）、リン酸〔リン酸（非縮合リン酸）及びポリリン酸（縮合リン酸）など〕、硫酸（ペルオクソー硫酸、硫酸、亜硫酸などの非縮合硫酸；ペルオクソニ硫酸、ピロ硫酸などの縮合硫酸など）、ホウ酸（オルトホウ酸、メタホウ酸などの非縮合ホウ酸；四ホウ酸、無水ホウ酸などの縮合ホウ酸など）、アンチモン酸、モリブデン酸、タングステン酸などが含まれる。中でも、（ポリ）リン酸、硫酸、ホウ酸が好ましい。

10 前記ポリリン酸には、下記式（3）で表される縮合リン酸類が含まれる。



（式中、q は 2 以上の整数を示す）。

前記式において、q は、ポリリン酸の縮合度を示し、2 以上の整数であればよく、好ましくは 2～200 の整数、さらに好ましくは 3～200 の整数、特に 3～100 の整数である。

また、前記ポリリン酸には、ポリメタリン酸（ HPO_3 ）_n（式中、n は、2 以上の整数を示す）、次リン酸、無水リン酸（五酸化二リン）なども含まれる。

20 なお、複数の塩形成可能な部位を有するポリリン酸は、少なくとも一部の部位がアミンや尿素などの他のアミノ基含有化合物と部分塩（ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸尿素などの部分塩）を形成してもよい。

25 酸素酸塩としては、メラミン塩を例にとると、オルトリン酸メラミンなどの非縮合リン酸塩；ピロリン酸メラミンなどのポリリン酸塩；硫酸メラミン（硫酸メラミン、硫酸ジメラミン、硫酸グアニルメラミンなど）、硫酸メラミンに対応する亜硫酸メラミンなどの非縮

合硫酸塩；ピロ硫酸メラミン類（ピロ硫酸メラミン、ピロ硫酸ジメラミンなど）などの縮合硫酸塩；オルトホウ酸メラミン塩（オルトホウ酸モノ乃至トリメラミンなど）、オルトホウ酸塩に対応するメタホウ酸塩などの非縮合ホウ酸塩；無水ホウ酸メラミン、四ホウ酸メラミンなどの縮合ホウ酸塩などが例示できる。

また、前記の酸素酸メラミン塩に対応するメラム塩、メレム塩、メロン塩、グアナミン塩、アセトグアナミン塩、ベンゾグアナミン塩などの塩、及びメラミン・メラム複塩、メラミン・メラム・メロン複塩、メラム・メレム複塩などの複塩なども含まれる。

10 酸素酸との塩の中でも、窒素含有環状化合物（特にアミノ基を有する窒素含有環状化合物）とポリリン酸との塩が好ましい。このような窒素含有環状化合物のポリリン酸塩としては、アミノ基含有トリアジン化合物のポリリン酸塩〔ピロリン酸メラミン塩（ピロリン酸メラミン、ピロリン酸ジメラミン）、これらのピロリン酸メラミン塩に対応する三リン酸塩、四リン酸塩などのポリリン酸メラミン類；前記ポリリン酸メラミン塩に対応するメレム塩、メラム塩、メロン塩、グアナミン塩など〕などが例示できる。また、前記トリアジン塩に対応するトリアゾール塩なども使用できる。特に、メラミン及びメラミン縮合物から選択された少なくとも1種とポリリン酸

15 塩に対応する三リン酸塩、四リン酸塩などのポリリン酸メラミン類；前記ポリリン酸メラミン塩に対応するメレム塩、メラム塩、メロン塩、グアナミン塩など〕などが例示できる。また、前記トリアジン塩に対応するトリアゾール塩なども使用できる。特に、メラミン及びメラミン縮合物から選択された少なくとも1種とポリリン酸

20 （特に、縮合度3～100のポリリン酸）との塩が好ましい。また、ポリリン酸塩には、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩、メタリン酸メラミン・メラム・メレム複塩なども含まれる。

さらに、窒素含有環状化合物は、硫酸に由来する硫黄原子を含んでいてもよい。このような窒素含有環状化合物としては、窒素含有環状化合物（特に、メラミン、メラミン縮合物など）と、リン原子の他に、硫黄原子、酸素原子などを含むポリ酸（例えば、ホスファ

25 環状化合物（特に、メラミン、メラミン縮合物など）と、リン原子の他に、硫黄原子、酸素原子などを含むポリ酸（例えば、ホスファ

ト硫酸基を有するリン、イオウ及び酸素から形成されるポリ酸、このポリ酸とポリリン酸及び／又はピロ硫酸との混合物、ポリリン酸とピロ硫酸との混合物など）との塩、前記窒素含有環状化合物と、

リン酸又はポリリン酸及び硫酸の混合物との塩などが例示でき、メラミン・メラム・メレム複塩なども含まれる。硫酸に由来する硫黄原子を含む窒素含有環状化合物は、例えば、窒素含有環状化合物と、リン酸又はポリリン酸と、硫酸とを混合し、焼成することにより得てもよく、また、窒素含有環状化合物と前記ポリ酸とを混合、焼成することにより得てもよい。これらの硫黄原子を含んでもよいポリ酸塩（複塩も含む）の詳細は、特開平10-306081号公報、特開平10-306082号公報などを参照できる。

これらのポリリン酸塩は、エポキシ系化合物、シラン系化合物、
10 チタネート系化合物、クロム系化合物などの表面改質剤により処理してもよい。ポリリン酸塩を用いると、ポリエステル系樹脂に高い難燃性を付与できるだけでなく、樹脂組成物が着色する虞もない。

窒素含有環状化合物とポリリン酸との割合は、特に制限されないが、例えば、前者／後者（モル比）＝1／20～20／1、好ましくは1／10～10／1（例えば、1／5～10／1）、特に1／2
15 ～8／1程度である。窒素含有環状化合物が有するアミノ基とポリリン酸の塩形成可能部位との当量比も特に制限されず、例えば、10／1～1／2程度、好ましくは5／1～1／1程度、特に4／1～1／1程度である。

20 (ii) 窒素含有環状化合物と有機リン酸との塩

有機リン酸としては、非縮合リン酸〔ペルオクソ酸、オルトリン酸、メタリン酸、亜リン酸（ホスホン酸）、次亜リン酸（ホスフィン酸）など〕の部分エステル、及び有機基で置換されたホスホン酸又はホスフィン酸などが例示できる。有機リン酸は、窒素含有環状化合物（特にアミノ基を有する窒素含有環状化合物）と塩を形成可能
25 な部位を少なくとも1つ有していればよい。

有機リン酸は、塩形成可能な部位の一部又は全部で窒素含有環状化合物と塩を形成でき、いずれの塩も使用できる。このような有機リン酸塩としては、メラミン塩を例にとると、有機リン酸エステル

のメラミン塩（ペンタエリスリトールビスホスフェート・メラミン、ペンタエリスリトールビスホスフェート・ジメラミンなど）； C_{1-6} アルキル置換ホスホン酸のメラミン塩； C_{1-6} 脂肪族ジオールのモノ又はジホスホン酸エステルのメラミン塩（1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸・ジメラミン、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸・テトラメラミンなど）；ニトリロトリス（メチルホスホン酸）・テトラメラミン塩（[ニトリロトリス（メチレン）] トリスホスホン酸・テトラメラミン塩）、ニトリロトリス（メチルホスホン酸）・ヘキサメラミン塩（[ニトリロトリス（メチレン）] トリスホスホン酸・ヘキサメラミン塩）； C_{6-10} アリールホスホン酸・メラミン（フェニルホスホン酸・メラミン、フェニルホスホン酸・ジメラミンなど）、ホスフィニコカルボン酸・メラミン塩（3-（フェニルホスフィニコ）プロピオン酸・メラミン、3-（フェニルホスフィニコ）プロピオン酸・ジメラミンなどのアリールホスフィニコカルボン酸・メラミン塩）などが挙げられる。また、ペンタエリスリトールビスホスフェート・メラミン・メレムなどの前記メラミン塩に対応する複塩なども使用できる。

（iii）窒素含有環状化合物と有機スルホン酸との塩、メラミン類（例えば、メラミン、メラム、メレムなど）と有機スルホン酸（例えば、 C_{1-10} アルキルスルホン酸（例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、エタンジスルホン酸など）、 C_{6-20} アリールスルホン酸（例えば、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸など））との塩、複塩などが挙げられる。

〔難燃剤の使用割合〕

25 本発明の難燃剤は、ポリフェニレンオキシド系樹脂及びポリフェニレンスルフィド系樹脂から選択された少なくとも一種とリン酸エステル類と窒素含有環状化合物とを組み合わせることにより、ベース樹脂の特性を低下させることなく（例えば、着色やブリードアウトの虞なく）高い難燃性を付与でき、難燃剤の添加量を低減できる。

ベース樹脂に対する難燃剤の割合は、ベース樹脂 100 重量部に対して、難燃剤 10～300 重量部、好ましくは 20～250 重量部、さらに好ましくは 30～200 重量部程度である。

- 難燃剤の各成分の割合は、難燃性を付与できる範囲で適当に選択
- 5 でき、例えば、ポリフェニレンオキシド系樹脂及び／又はポリフェニレンスルフィド系樹脂（B1）の割合は、リン酸エステル類（B2）100 重量部に対して、5～500 重量部、好ましくは、10～450 重量部（例えば、30～450 重量部）、さらに好ましくは 15～400 重量部（例えば、50～400 重量部）程度である。
- 10 窒素含有環状化合物（B3）の割合は、リン酸エステル類（B2）100 重量部に対して、例えば、0～1000 重量部、0～700 重量部、さらに好ましくは 0～500 重量部程度である。

〔無機充填剤（C）〕

- 本発明では、前記難燃剤（B）とノボラック型エポキシ樹脂を含む
- 15 表面処理剤又は収束剤で処理された無機充填剤（C）とを組み合わせることで、高温における樹脂組成物のドリッピングを抑制して、高度に難燃化できる。

- 前記無機充填剤には、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、チタン
- 20 酸カリウム繊維、金属繊維などの繊維状充填剤（チョップドストランド、ロービングなど）；板状充填剤（例えば、ガラスフレーク、マイカ、グラファイト、各種金属箔など）、粉粒状充填剤〔例えば、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、ミルドファイバー（例えば、ミルドガラスファイバーなど）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、ケイ
- 25 藻土、ウォラストナイトなどのケイ酸塩；酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナなどの金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属の炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属の硫酸塩、炭化ケイ素などの金属粉末など〕などの非繊維状充

填剤が含まれる。

繊維状充填剤において、チョップドストランド繊維長は、例えば、
10～100000 μ m、好ましくは20～8000 μ m、さらに
好ましくは30～5000 μ m程度である。また、繊維径は、例え
5 ば、1～50 μ m、好ましくは2～40 μ m、さらに好ましくは3
～30 μ m程度である。

板状充填剤において、粒子径は20 μ m以上、厚さが0.1～1
0 μ m程度、好ましくは粒子径25～500 μ m、厚さが0.3～
5 μ m程度である。

10 粉粒状充填剤において、粒子径は、例えば、100 μ m以下（例
えば、0.1～80 μ m程度）、好ましくは0.2～70 μ m、さら
に好ましくは0.3～60 μ m程度である。

このような無機充填剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用
できる。好ましい無機充填剤は、ガラス繊維、ガラスフレークであ
15 る。

無機充填剤を処理する表面処理剤又は収束剤は、ノボラック型エ
ポキシ樹脂で構成されている。ノボラック型エポキシ樹脂で無機充
填剤を表面処理することにより、ビスフェノールA型エポキシ樹脂
などの他の表面処理剤又は収束剤で処理する場合に比べ、炭化が促
20 進される（特に、無機充填剤の表面に堅固な炭化皮膜が形成される）
ためか、難燃性、特にドリッピングを防止できるようである。

前記ノボラック型エポキシ樹脂を構成するノボラック樹脂として
は、芳香族環にアルキル基（例えば、C₁₋₂₀アルキル基、好ましく
はメチル基、エチル基などのC₁₋₄アルキル基）が置換していてもよ
25 いノボラック樹脂（例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾー
ールノボラック樹脂など）を挙げることができる。好ましいノボラッ
ク型エポキシ樹脂には、C₁₋₂アルキル基が置換していてもよいノボ
ラック樹脂のグリシジルエーテルが含まれる。なお、ノボラック型
エポキシ樹脂は、慣用の収束剤又は表面処理剤、例えば、エポキシ

- 系化合物（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂など）、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シラン系化合物、チタネート系化合物などの官能性化合物、潤滑剤、帯電防止剤などと組み合わせて用いてもよい。

ノボラック型エポキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、200～50,000程度、好ましくは300～10,000程度、さらに好ましくは400～6,000程度（例えば、400～5,000程度）である。

- 10 無機充填剤の処理は、特に制限されず、例えば、無機充填剤を予め前記表面処理剤又は収束剤で処理して樹脂組成物に添加してもよく、樹脂組成物の調製に伴って、混練系に表面処理剤又は収束剤を添加することにより無機充填剤を表面処理してもよい。

- 15 表面処理量は、無機充填剤100重量部に対して、表面処理剤又は収束剤0.01～30重量部、好ましくは0.05～20重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部程度である。

無機充填剤の製造方法は、特開昭63-248743号公報、特開平2-48440号公報、特開平11-79793号公報、特開2001-172055公報などで参照できる。

- 20 表面処理された無機充填剤（C）の割合は、ポリエステル系樹脂（A）100重量部に対して、1～200重量部、好ましくは3～180重量部、さらに好ましくは5～150重量部程度である。

[添加剤]

- 25 本発明の難燃性樹脂組成物は、必要に応じて種々の添加剤（例えば、スチレン系樹脂（D）、他の難燃助剤（又は難燃剤）（E）、酸化防止剤（F）、安定剤（G）、ドリッピング防止剤（H）などを含んでいてもよい。添加剤の全体の含有量は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、0.01～50重量部、好ましくは、0.1～40重量部、さらに好ましくは0.5～35重量部程度である。

(D) スチレン系樹脂

本発明の樹脂組成物は、さらにスチレン系樹脂を含有してもよい。スチレン系樹脂としては、例えば、スチレン系単量体（例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど）の単独又は共重合体；スチレン系単量体とビニル単量体（例えば、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸などの α , β -モノオレフィン性不飽和カルボン酸又は酸無水物あるいはそのエステルなど）との共重合体；スチレン系グラフト共重合体、スチレン系ブロック共重合体、
10 過酸化物で変性されたエポキシ変性スチレン系樹脂などが挙げられる。

好ましいスチレン系樹脂としては、ポリスチレン [GPPS、SPS（シンジオタクチックポリスチレン）]、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸グリシジル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体（AS樹脂）、スチレン-アクリロニトリル-（メタ）アクリル酸グリシジルエステル共重合体、ゴム成分にスチレン系単量体が重合した耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ポリスチレン系グラフト又はブロック
15 共重合体などが含まれる。ポリスチレン系グラフト共重合体としては、ゴム成分に少なくともスチレン系単量体および共重合性単量体がグラフト重合した共重合体（例えば、ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したABS樹脂、アクリルゴムにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したAAS樹脂、
20 塩素化ポリエチレンにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合したACS樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体にスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合した重合体、エチレン-プロピレンゴムにスチレン及びアクリロニトリルをグラフト重合した重合体、ポリブタジエンにスチレンとメタクリル酸メチルをグラフト重合し

たMBS樹脂、スチレンーブタジエン共重合体ゴムにスチレン及び
アクリルニトリルがグラフト重合した樹脂などが挙げられる。プロ
ック共重合体としては、ポリスチレンブロックとジエン又はオレフ
インブロックとで構成された共重合体（例えば、スチレンーブタジ
5 エンーすチレン（SBS）ブロック共重合体、スチレンーイソプレ
ンブロック共重合体、スチレンーイソプレンーすチレン（SIS）
ブロック共重合体、水素添加スチレンーブタジエンーすチレン（S
EBS）ブロック共重合体、水素添加スチレンーイソプレンーすチ
レン（SEPS）ブロック共重合体、エポキシ変性SBS、エポキ
10 シ変性SIS）などが挙げられる。

スチレン系樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 200 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4$ 、さ
らに好ましくは $1 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ 程度の範囲から選択でき
る。

15 スチレン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
スチレン系樹脂の含有量は、例えば、ポリエステル系樹脂100重
量部に対して、0～30重量部、好ましくは0～20重量部、特に
0～15重量部程度の範囲から選択できる。

（E）難燃助剤

20 難燃助剤としては、例えば、樹脂状難燃助剤（E1）、無機系難燃
助剤（E2）などが使用できる。これらの難燃助剤は単独で又は二
種以上組み合わせて使用できる。

（E1）樹脂状難燃助剤

樹脂状難燃助剤（又は難燃剤）としては、ヒドロキシル基及びア
25 ミノ基のうち少なくとも一方を有する芳香族環を主鎖又は側鎖に有
する樹脂(i)、ポリアリレート系樹脂(ii)、芳香族エポキシ樹脂(iii)、
ポリカーボネート系樹脂(iv)などの芳香族系樹脂（芳香族樹脂）が
挙げられる。

(i)ヒドロキシル基及びアミノ基のうち少なくとも一方を有する

芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂

芳香族環を主鎖に有する樹脂としては、(i-1)ノボラック樹脂、
(i-2)アニリンアルデヒド樹脂、(i-3)アラルキル樹脂などが例示で
き、芳香族環を側鎖に有する樹脂としては、(i-4)芳香族ビニル樹脂
5 が例示できる。

(i-1)ノボラック樹脂

ノボラック樹脂としては、ランダムフェノールノボラック樹脂(モノ
マーレスフェノールノボラック樹脂、ダイマーレスフェノールノ
ボラック樹脂など。例えば、商品名「スミライトレジンPR-53
10 647」、「スミライトレジンPR-NMD-100シリーズ」、「ス
ミライトレジンPR-NMD-200シリーズ」として住友デュレ
ズ(株)から入手できる)、ハイオルソノボラック樹脂[オルソ/パ
ラ比が1以上、例えば、1~20(特に1~15)程度であるハイ
オルソノボラック樹脂など。例えば、商品名「スミライトレジンH
15 PNシリーズ」として住友デュレズ(株)から入手できる]、クレゾ
ールノボラック樹脂、アミノトリアジン変性フェノールノボラック
樹脂などが挙げられる。前記ノボラック樹脂は、一般に、フェノール
類と、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなど
の脂肪族アルデヒド;フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アル
20 デヒド;トリオキサン、パラホルムアルデヒドなどのホルムアルデ
ヒドの縮合体など)との反応により得られる。フェノール類として
は、フェノール、p-又はm-クレゾール、3,5-キシレノール、
アルキルフェノール(t-ブチルフェノール、オクチルフェノール
などのC₁₋₂₀アルキルフェノールなど)、アリールフェノール(フェ
25 ニルフェノール、ベンジルフェノール、クミルフェノールなど)な
どの一価フェノールなどが挙げられる。フェノール類とアルデヒド
類との割合(モル比)は、前者/後者=2/1~1/1程度である。

前記アミノトリアジン変性ノボラック樹脂は、前記フェノール類
と、共縮合成分としてのトリアジン類(例えば、尿素、シアヌール

酸、イソシアヌール酸、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなど）との共縮合体であり、例えば、商品名「フェノライト」として大日本インキ化学工業（株）から入手できる。また、ノボラック樹脂には、共縮合成分としてアニリン類（アニリン、
5 ン、*o*-トルイジン、*N*-ベンジルアニリン、 α -又は β -ナフチルアミンなど）などを用いた樹脂なども含まれる。

ノボラック樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、 $300 \sim 5 \times 10^4$ 、好ましくは $300 \sim 1 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $300 \sim 8000$ （特に、 $300 \sim 5000$ ）程度である。

10 (i-2) アニリンアルデヒド樹脂

アニリンアルデヒド樹脂には、アニリン類とアルデヒド類との縮合により得られる樹脂が含まれる。前記アルデヒド類としては、前記ノボラック樹脂の項で例示のアルデヒド類（ホルムアルデヒドなど）の他、フルフラール、ベンズアルデヒド又はこれらの混合物など
15 などが使用できる。また、前記アニリン類には、アニリン、*o*-トルイジン、*N*-ベンジルアニリン、 α -又は β -ナフチルアミン、又はこれらの混合物などが含まれる。また、アニリンアルデヒド樹脂には、共縮合成分として、フェノール類、尿素、トリアジン類（メラミン、シアヌール酸、イソシアヌール酸などのメラミン又はその
20 誘導体；グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン又はその誘導体など）などを用いた樹脂なども含まれる。

アニリン類とアルデヒド類との割合（モル比）は、前者／後者＝ $2/1 \sim 1/1$ 程度である。

(i-3) アラルキル樹脂

25 アラルキル樹脂としては、アラルキル類〔キシリレングリコール C_{1-4} アルキルエーテル（*p*-キシリレングリコールジメチルエーテル、*p*-キシリレングリコールジエチルエーテルなど）などのアラルキルエーテル類；*p*-キシリレン- α 、 α' -ジアセテートなどのアシルオキシアラルキル類；*p*-キシリレン- α 、 α' -ジオー

ルなどのアラルキルジオール類；p-キシリレン- α , α' -ジクロライド、p-キシリレン- α , α' -ジプロマイドなどのアラルキルハライド類など]と、フェノール類（前記ノボラック樹脂の項で例示のフェノール、アルキルフェノールなど）との反応により得られるフェノールアラルキル樹脂、及び前記アラルキル類とアニリン類〔アニリン、アルキルアニリン（例えば、トルイジン、キシリジンなどのC₁₋₂₀アルキルアニリン）、及びN-アルキルアニリン（例えば、N,N-ジメチルアニリンなどのN-C₁₋₄アルキルアニリン）〕との反応により得られるアニリンアラルキル樹脂などを使用できる。また、他のアラルキル樹脂として、特開2000-351822号公報記載のアラルキル樹脂が使用できる。アラルキル樹脂は必要に応じて硬化又はエポキシ変性してもよい。

アラルキル類と、フェノール類又はアニリン類との割合は、例えば、前者/後者=1/1~1/3（モル比）程度、好ましくは1/1~1/2.5（モル比）程度である。

(i-4) 芳香族ビニル樹脂

芳香族ビニル樹脂には、芳香族ビニルモノマーの単独又は共重合体などが含まれる。芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、ビニルフェノール、ジヒドロキシスチレン、ビニルナフトールなどのヒドロキシル基含有芳香族ビニルモノマーなどが挙げられる。これらの芳香族ビニルモノマーは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

他の共重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル系モノマー〔(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル（例えば、(メタ)アクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸C₁₋₁₈アルキルエステル）；(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリロニトリルなど〕、スチレン系モノマー（例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど）、重合性多価カルボン酸（フマル酸、マレイン酸など）、マレイミド系モノマー（マレイミド、N-アルキルマレイミ

- ドなど)、ジエン系モノマー(イソプレン、1,3-ブタジエンなど)、ビニル系モノマー(例えば、酢酸ビニルなどのビニルエステル類;メチルビニルケトンなどのビニルケトン類;ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類など)などが挙げられる。これらの共
- 5 重合性モノマーは1種で又は2種以上組み合わせて使用できる。

ビニルモノマーと共重合性モノマーとの割合は、例えば、10/90~100/0(重量%)、好ましくは30/70~100/0(重量%)、さらに好ましくは50/50~100/0(重量%)程度である。

- 10 好ましい芳香族ビニル樹脂は、ポリビニルフェノール樹脂[例えば、ビニルフェノール単独重合体(ポリヒドロキシスチレン)、特にp-ビニルフェノール単独重合体など]、ビニルフェノールスチレン共重合体などである。

- 芳香族ビニル系樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、
- 15 300~50×10⁴、好ましくは400~30×10⁴、さらに好ましくは500~5×10⁴程度の範囲から選択できる。

(ii) ポリアリレート系樹脂

- ポリアリレート系樹脂としては、芳香族ポリオール成分とポリカルボン酸成分(芳香族ポリカルボン酸成分、脂肪族ポリカルボン酸成分、脂環式ポリカルボン酸成分など)とのポリエステル化反応により得られたポリアリレート系樹脂が使用できる。ポリカルボン酸成分は、通常、少なくとも芳香族ポリカルボン酸成分を含むのが好ましい。
- 20

- 前記ポリアリレート系樹脂には、芳香族ポリオールがベンゼンジオール類及び/又はビスフェノール類であり、ポリカルボン酸成分が芳香族ポリカルボン酸であるポリアリレート系樹脂、例えば、ベンゼンジオール類(ヒドロキノン、レゾルシノール、m-キシリレングリコール、p-キシリレングリコールなど)及び/又はビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェ
- 25

ノールF、ビスフェノールなど)とベンゼンジカルボン酸(イソフタル酸、テレフタル酸など)とのポリエステル、ビスフェノール類とビス(アリールカルボン酸)類[例えば、ビス(カルボキシフェニル)メタン、ビス(カルボキシフェニル)エタン、ビス(カルボキシフェニル)プロパンなどのビス(カルボキシアリール)C₁₋₄アルキル]とのポリエステルなどが挙げられる。これらポリアリレート系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

また、ポリアリレート系樹脂は、芳香族ジオール及び芳香族ジカルボン酸に加えて、必要に応じて、芳香族トリオール、芳香族テトラオール[例えば、1, 1, 2, 2-テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンなど]、芳香族トリカルボン酸、芳香族テトラカルボン酸などを併用してもよい。

また、ポリアリレート系樹脂の末端は、アルコール類[C₁₋₁₀アルキル基及び/又はC₆₋₁₀アリール基が置換していてもよい一価のフェノール類(フェノール、C₁₋₄アルキルフェノールなど)、C₁₋₂₀アルキルモノアルコール類(メタノール、エタノールなど)、C₇₋₂₀アラルキルモノアルコール類(ベンジルアルコールなど)など]、カルボン酸類[C₁₋₂₀脂肪族モノカルボン酸(酢酸、プロピオン酸など)、C₄₋₂₀脂環式モノカルボン酸(シクロヘキサンカルボン酸など)、C₇₋₂₀芳香族モノカルボン酸(安息香酸など)、C₆₋₂₀芳香族基が置換したC₁₋₁₀脂肪族モノカルボン酸(フェニル酢酸など)など]などで封鎖(結合)してもよい。

また、ポリアリレート系樹脂は、他の樹脂(ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネートなど)とのポリマーアロイを構成してもよい。前記ポリマーアロイは、単純混合物のみならずエステル交換反応させたポリマーアロイあるいは相溶化剤を含んだポリマーアロイも含まれる。

ポリアリレート系樹脂の数平均分子量は、例えば、300~30×10⁴程度、好ましくは500~10×10⁴程度、さらに好まし

くは $500 \sim 5 \times 10^4$ 程度である。

(iii) 芳香族エポキシ樹脂

芳香族エポキシ樹脂には、エーテル系エポキシ樹脂（例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂など）、芳香族アミン成分を用いたアミン系エポキシ樹脂などが含まれる。

ビスフェノール型エポキシ樹脂を構成するビスフェノールは、前記ビス（ヒドロキシアリール）類に同じである。好ましいビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビス（ヒドロキシアリール） C_{1-6} アルカン、特にビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールFなどのグリシジルエーテルが挙げられる。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂には、分子量の大きな前記ビスフェノールグリシジルエーテル（すなわち、フェノキシ樹脂）も含まれる。

アミン系エポキシ樹脂を構成する芳香族アミン成分には、単環式芳香族アミン（アニリン、トルイジンなど）、単環式芳香族ジアミン（ジアミノベンゼン、キシリレンジアミンなど）、単環式芳香族アミノアルコール（アミノヒドロキシベンゼンなど）、多環式芳香族性ジアミン（ジアミノジフェニルメタンなど）、多環式芳香族性アミンなどが挙げられる。

エポキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、 $200 \sim 50,000$ 程度、好ましくは $300 \sim 10,000$ 程度、さらに好ましくは $400 \sim 6,000$ 程度（例えば、 $400 \sim 5,000$ 程度）である。また、フェノキシ樹脂の数平均分子量は、例えば、 $500 \sim 50,000$ 程度、好ましくは $1,000 \sim 40,000$ 程度、さらに好ましくは $3,000 \sim 35,000$ 程度である。

エポキシ樹脂は、アミン系硬化剤（例えば、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン、メタフェニレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族アミンなど）、ポリアミノアミド系硬化剤、酸および酸無水物系硬化剤などの硬化剤により硬化して用いてもよい。

これらの樹脂成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

(iv) ポリカーボネート系樹脂

ポリカーボネート系樹脂には、ジヒドロキシ化合物と、ホスゲン又はジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとの反応により得られる重合体が含まれる。ジヒドロキシ化合物には、脂環族化合物

- 5 (前記ポリエステル系樹脂の項で例示の脂環族ジオールなど)、ビスフェノール化合物などが含まれる。なお、ジヒドロキシ化合物及び炭酸エステルのうち、少なくとも一方は芳香族化合物である。

ビスフェノール化合物としては、前記ノボラック樹脂の項で例示のビスフェノール類（特に、ビス（ヒドロキシアリール） C_{1-6} アルカン、ビス（ヒドロキシアリール） C_{4-10} シクロアルカン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトンなど）が含まれる。

樹脂状難燃助剤の含有量は、例えば、ポリエステル系樹脂 100重量部に対して、1～30重量部、好ましくは3～25重量部、さらに好ましくは5～20重量部程度の範囲から選択できる。

樹脂状難燃助剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

(E 2) 無機系難燃助剤

無機系難燃助剤（又は難燃剤）（E 2）としては、無機酸の金属塩
20 (i)、金属酸化物(ii)、金属水酸化物(iii)、金属硫化物(iv)、赤リン(v)などが挙げられる。

(i) 無機酸の金属塩

塩を構成する無機酸としては、酸素酸〔酸素酸、例えば、硝酸、塩素酸（過塩素酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸など）、リン酸、
25 硫酸、ホウ酸、クロム酸、アンチモン酸など〕、ハロゲン酸（塩酸など）、炭酸などが使用できる。なお、前記リン酸、硫酸及びホウ酸は、非縮合型及び縮合型のいずれであってもよく、前記窒素含有環状化合物（B 3）の酸素酸塩の項で例示のリン酸、硫酸、ホウ酸が使用できる。

無機酸と塩を形成する金属には、アルカリ金属（カリウム，ナトリウムなど）；アルカリ土類金属（マグネシウム，カルシウム，バリウムなど）；遷移金属（スカンジウムなどの第3 A族金属；チタンなどの第4 A族金属；バナジウムなどの第5 A族金属；クロム，モリブデン，タングステンなどの第6 A族金属；マンガンなどの第7 A族金属；鉄，コバルト，ニッケル，パラジウムなどの第8族金属；及び銅，銀などの第1 B族金属），第2 B族金属（亜鉛，カドミウム，水銀など），第3 B族金属（アルミニウムなど），第4 B族金属（スズ，鉛など），第5 B族金属（アンチモン，ビスマスなど）などが含まれる。これらの金属は一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。

(i-1) リン酸の金属塩

リン酸には、非縮合リン酸、縮合リン酸（ポリリン酸）などが含まれ、特に非縮合リン酸が好ましい。

15 金属は、多価金属、例えば、アルカリ土類金属、遷移金属、周期表2 B～3 B族金属、特に、アルカリ土類金属が好ましい。

リン酸の金属塩としては、前記リン酸と多価金属との塩の他、この多価金属リン酸塩に対応するリン酸水素塩が挙げられ、前記金属塩には、配位子（例えば、ヒドロキソ、ハロゲンなど）が配位して
20 いてもよい。

リン酸の金属塩としては、例えば、ピロリン酸塩（ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ など）、ポリメタリン酸塩（ $\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ など）、無水リン酸塩類（ $\text{Ca}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$ 、 $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ など）の他、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$ などの縮合リン酸塩を使用
25 してもよいが、リン酸水素塩を用いるのが好ましい。

このようなリン酸水素塩としては、例えば、オルトリン酸水素マグネシウム（リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウムなど）、オルトリン酸水素カルシウム（リン酸二水素カルシウム、第二リン酸カルシウムなど）などのアルカリ土類金属リン酸水素塩；

リン酸水素マンガン（リン酸水素マンガン(III)など）、リン酸水素鉄（ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ など）などの遷移金属リン酸水素塩；リン酸水素亜鉛、リン酸水素カドミウムなどの周期表第2B族金属のリン酸水素塩；リン酸水素アルミニウムなどの周期表第3B族金属のリン酸水素塩；リン酸水素スズなどの周期表第4B族金属のリン酸水素塩などの非縮合リン酸水素塩などである。これらのうち、実質的に無水のリン酸水素金属塩、特にアルカリ土類金属リン酸水素塩（リン酸二水素マグネシウム、リン酸二水素カルシウム、第二リン酸カルシウム（ CaHPO_4 ）など）が好ましい。

10 (i-2) ホウ酸の金属塩

ホウ酸としては、オルトホウ酸、メタホウ酸などの非縮合ホウ酸；ピロホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸及び八ホウ酸などの縮合ホウ酸、並びに塩基性ホウ酸などが好ましい。

金属としては、アルカリ金属などを用いてもよいが、アルカリ土類金属、遷移金属、周期表2B族金属の多価金属が好ましい。

ホウ酸金属塩は、通常、含水塩であり、例えば、非縮合ホウ酸塩〔オルトホウ酸カルシウム、メタホウ酸カルシウムなどのアルカリ土類金属非縮合ホウ酸塩；オルトホウ酸マンガン、メタホウ酸銅などの遷移金属非縮合ホウ酸塩；メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸カドミウムなどの周期表第2B族金属の非縮合ホウ酸塩（特にメタホウ酸塩）など〕、縮合ホウ酸塩（四ホウ酸三マグネシウム、ピロホウ酸カルシウムなどのアルカリ土類金属縮合ホウ酸塩；四ホウ酸マンガン、二ホウ酸ニッケルなどの遷移金属縮合酸塩；四ホウ酸亜鉛、四ホウ酸カドミウムなどの周期表第2B族金属の縮合ホウ酸塩など）；塩基性ホウ酸塩（塩基性ホウ酸亜鉛、塩基性ホウ酸カドミウムなどの周期表第2B族金属の塩基性ホウ酸塩など）などが挙げられる。また、これらのホウ酸塩に対応するホウ酸水素塩（例えば、オルトホウ酸水素マンガンなど）なども使用できる。特に、アルカリ土類金属、周期表第2B族金属ホウ酸塩（非縮合又は縮合ホウ酸塩）、特に、（含

水) ホウ酸カルシウム類と(含水) ホウ酸亜鉛類が好ましい。

リン酸及びホウ酸以外の無機酸(酸素酸:例えば、スズ酸、モリブデン酸、タングステン酸など)の金属塩としては、前記リン酸金属塩及びホウ酸金属塩に対応する各種金属塩が使用できる。

5 (ii) 金属酸化物

金属酸化物としては、例えば、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化マンガン、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどが挙げら

10 れる。

(iii) 金属水酸化物

金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化スズ、水酸化ジルコニウム、水酸化ニッケル、水酸化ニッケル変性水酸化マグネシウムが挙げられる。

15 (iv) 金属硫化物

金属硫化物としては、硫化亜鉛、硫化モリブデン、硫化タングステンなどが含まれる。

(v) 赤リン

赤リンとしては、通常、安定化処理を施したもの(安定化赤リン)
20 が好ましく用いられる。特に、赤リンの粉碎を行わず、赤リン表面に水や酸素との反応性が高い破砕面を形成させずに微粒子化する方法で得られた赤リン、さらには、赤リンの表面が、樹脂(例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂)、金属、金属化合物(例えば、金属水酸化物、金属酸化物など)などにより単独で又は2種以上組み合わせ
25 せて被覆された赤リンが好ましい。

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン系樹脂などが挙げられ、熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系

樹脂などが挙げられる。金属水酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンなどが挙げられ、金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化銅、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化スズなどが挙げられる。

さらに、赤リンの表面を金属で被覆し安定化する方法としては、無電解メッキ法により、金属（鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、亜鉛、マンガン、スズ、チタン、ジルコニウムなど）又はこれらの合金で被覆する方法が挙げられる。その他の赤リン表面の被覆方法として、金属塩（アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、チタン、銅、銀、鉄、ニッケルなどの塩）の溶液で赤リンを処理し、赤リンの表面に金属リン化合物を形成させて安定化する方法も含まれる。

特に、赤リン表面に破砕面を形成させないで赤リンを微粒子化する方法を用い、金属成分（金属水酸化物や金属酸化物）の被膜と樹脂の皮膜とを組み合わせることで複数層で被覆処理、特に金属成分の被膜で被覆した上に樹脂被覆で多重に被覆処理した赤リンが好ましい。これらの安定化赤リンは、耐熱安定性、耐加水分解性に優れており、水分の存在下や高温下での分解反応によるホスフィンの生成が著しく少なく、本発明の樹脂組成物を製造する際、および成形品を製造する際の安全上の観点から使用が好ましい。

これらの安定化赤リンの調製は、特開平 5-229806 号公報、特開平 3-259956 号公報、特開平 2-209991 号公報、特開平 1-150309 号公報、特開昭 62-21704 号公報、特開昭 52-125489 号公報、EP 296501 A1 号公報、EP 249723 A2 号公報などを参照できる。

赤リンとしては、通常、安定化赤リンを粉粒状で利用できる。安定化赤リンの粒子径としては、例えば、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 70 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程

度である。

これらの無機系難燃助剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。無機系難燃助剤（特に、無機酸の金属塩）の含有量は、例えば、ポリエステル系樹脂 100 重量部に対して、0.5～30 重量部、好ましくは 2～20 重量部、さらに好ましくは 3～15 重量部程度の範囲から選択できる。

なお、本発明の難燃性樹脂組成物は、さらに難燃性を付与するため、第 2 の難燃剤（E3）、例えば、窒素含有難燃剤（E3a）、硫黄含有難燃剤（E3b）、ケイ素含有難燃剤（E3c）、アルコール系難燃剤（E3d）、膨張性黒鉛（E3e）などを含有してもよい。

（E3a）窒素含有難燃剤

窒素含有難燃剤には、尿素化合物（非環状尿素化合物、環状尿素化合物）、グアニジン化合物が含まれる。

非環状尿素化合物には、尿素、アルキル基などの置換基が置換した N-置換尿素、非環状の尿素縮合体〔尿素の多量体（ビウレット、ビウレア、IB 窒素などの二量体など）、尿素とアルデヒド化合物との縮合体（メチレン二尿素、ホルム窒素、ユリア樹脂など）など〕などが含まれる。なお、前記ユリア樹脂には、共縮合成分として、フェノール類、トリアジン類（メラミン、シアヌール酸、イソシアヌール酸などのメラミン又はその誘導体；グアニミン、アセトグアニミン、ベンゾグアニミンなどのグアニミン又はその誘導体など）、アニリン類（アニリン、o-トルイジン、N-ベンジルアニリン、 α -又は β -ナフチルアミンなど）などを用いた樹脂なども含まれる。

環状尿素化合物は、少なくとも 1 つの尿素ユニット-NHCONH-を環の構成ユニットとして有する限り、特に制限されず、単環化合物、芳香族炭化水素環との縮合環、架橋環などのいずれであってもよい。環状尿素化合物としては、環状モノウレイド、環状ジウレイド等が挙げられる。さらに、環状尿素化合物には、前記環状尿

素化合物に対応する環状チオ尿素化合物なども含まれる。これらの環状尿素化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

環状モノウレイドとしては、例えば、アルキレン尿素〔メチレン尿素、エチレン尿素、クロトニリデン尿素（CDU）等のC₁₋₁₀アルキレン尿素（好ましくはC₁₋₆アルキレン尿素）など〕、アルケニレン尿素（ビニレン尿素、シトシン等のC₂₋₁₀アルケニレン尿素など）、アルキニレン尿素〔C₂₋₁₀アルキニレン尿素（好ましくはC₂₋₆アルキニレン尿素）など〕、アリーレン尿素（イメサチンなど）、ジカルボン酸のウレイド（パラバン酸、ジメチルパラバン酸、バルビツル酸、5, 5-ジエチルバルビツル酸、ジリツル酸、ジアルル酸、アロキサン、アロキサン酸、イソシアヌール酸、ウラミル等）、β-アルデヒド酸のウレイド（ウラシル、5-メチルウラシル（チミン）、ジヒドロウラシル、ウラゾール、ベンゾイレン尿素など）、α-オキシ酸のウレイド〔ヒダントイン、5, 5-ジメチルヒダントイン、1, 1, -メチレンビス（5, 5-ジメチルヒダントイン）、アラントイン等のヒダントイン類など〕、又はそれらの誘導体等が例示できる。

環状ジウレイドとしては、例えば、尿酸、アルキル置換尿酸（3-メチル尿酸などのC₁₋₄アルキル尿酸）、プソイド尿酸、アセチレン尿素（グリコールウリル）、α-オキシ酸のジウレイド〔1, 1, -メチレンビス（5, 5-ジメチルヒダントイン）、アラントイン等〕、p-ウラジンなどのジウレア、ジカルボン酸のジウレイド（アロキサンチン、プルプル酸等）、又はそれらの誘導体等が例示できる。

さらに、前記ヒドロキシル基含有窒素含有環状化合物の項で例示した化合物のうち、尿素のエノール体を構成ユニットとして有する化合物（すなわち、互変異性体が尿素ユニットを有する化合物、例えば、アンメリン、アンメリドなど）なども使用できる。

これらの環状尿素化合物のうち、2つの尿素ユニットを環の構成ユニットとして有する環状ジウレイド（2つの尿素ユニットを有す

る環状チオ尿素類も含む)、特にアセチレン尿素、尿酸、それらの誘導体が好ましい。

環状尿素化合物 (特に、前記アセチレン尿素又は尿酸の誘導体) には、塩も含まれる。塩としては、環状尿素化合物と塩を形成できる限り、特に限定されず、前記窒素含有環状化合物の項で例示の5 トリアジン化合物、酸素酸、有機リン酸、及び前記 (E 2) の項で例示の金属から選択された少なくとも一種との塩等が挙げられるが、特に、トリアジン化合物及び/又は金属との塩が好ましい。これらの塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

10 塩を形成するトリアジン化合物としては、前記例示のトリアジン化合物のうち、特に、メラミン、メラミン縮合物 (メレム、メラム、メロンなど)、グアナミン等が好ましい。

塩を形成する金属としては、アルカリ金属 (例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等)、アルカリ土類金属 (例えば、カルシウム、15 マグネシウム、バリウム等)、遷移金属 (例えば、鉄、銅、コバルト、マンガン等) 等が例示できる。

環状尿素化合物と、塩形成成分との割合は、特に制限されないが、例えば、前者/後者 (モル比) = 1/5 ~ 4/1、好ましくは 1/3 ~ 2/1、さらに好ましくは 1/2 ~ 1/1 程度である。

20 グアニジン化合物には、非環状グアニジン化合物及び環状グアニジン化合物が含まれる。非環状グアニジン化合物としては、シアノグアニジン (ジシアンジアミド)、グリコシアミン、グアノリン、クレアチン又はそれらの誘導体などが挙げられる。環状グアニジン化合物としては、グリコシアミジン類 (グリコシアミジン、チオグリ25 コシアミジン、クレアチニン、4-メチルグリコシアミジンなど)、オキサリルグアニジン類 (オキサリルグアニジン、2, 4-ジイミノパラバン酸など)、イミノウラゾール類 (イミノウラゾール、グアナジンなど)、マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジン、メソキサリルグアニジンなどが挙げられる。

(E3b) 硫黄含有難燃剤

硫黄含有難燃剤としては、硫酸エステルその他に、有機スルホン酸、スルファミン酸、有機スルファミン酸、及びそれらの塩（アルカリ金属、アルカリ土類金属など）、エステル、アミドなどが挙げられる。
5

(E3c) ケイ素含有難燃剤

ケイ素含有難燃剤には、（ポリ）オルガノシロキサンが含まれる。（ポリ）オルガノシロキサンとしては、ジアルキルシロキサン（例えば、ジメチルシロキサンなど）、アルキルアリールシロキサン（フェニルメチルシロキサンなど）、ジアリールシロキサン、モノオルガノシロキサンなどの単独重合体（例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサンなど）、又は共重合体などが含まれる。また、（ポリ）オルガノシロキサンとしては、分岐オルガノシロキサン〔東芝シリコン（株）の商品名「XC99-B5664」
10、信越化学工業（株）の商品名「X-40-9243」、「X-40-9244」、「X-40-9805」、特開平10-139964号公報記載の化合物など〕、分子末端や主鎖に、エポキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、エーテル基などの置換基を有する変性（ポリ）オルガノシロキサン（例えば、変性シリコンなど）なども
15
20 使用できる。

(E3d) アルコール系難燃剤

アルコール系難燃剤としては、多価アルコール、オリゴマーの多価アルコール、エステル化された多価アルコール、置換されたアルコール、糖類（単糖類、多糖類など）などが挙げられる。
25 これらの第2の難燃剤（E3）は、一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。

第2の難燃剤（E3）の含有量は、例えば、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、0～50重量部（例えば、0.01～50重量部）程度、好ましくは0.05～30重量部程度、特に0.1

～20重量部程度の範囲から選択できる。

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、長期間安定に耐熱性を維持するために酸化防止剤(F)又は安定剤(G)を含んでいてもよい。

前記酸化防止剤又は安定剤には、例えば、フェノール系（ヒンダードフェノール類など）、リン系、アミン系（ヒンダードアミン類など）、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤（又は安定剤）、無機系安定剤、活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物（反応性安定剤）などが含まれる。

(F1) フェノール系酸化防止剤（フェノール系安定剤）

10 フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類（ヒンダードフェノール系酸化防止剤）、例えば、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC₂₋₁₀アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]; 例
15 えば、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのジ又はトリオキシC₂₋₄アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]; 例
20 えば、グリセリントリス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC₃₋₈アルキレントリオール-ビス[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]; 例
25 えば、ペンタエリスリテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC₄₋₈アルキレンテトラオールテトラキス[3-(3, 5-ジ-分岐C₃₋₆アルキル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などが好ましい。

(F2) リン系安定剤又は酸化防止剤

リン系安定剤（又は酸化防止剤）には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイ

ソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、ビス又はトリス(分岐

5 C₃₋₆アルキルフェニル)ホスファイト[例えば、ビス又はトリス(2-*t*-ブチルフェニル)フェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル)ホスファイトなど]、トリス(2-シクロヘキシル

10 フェニル)ホスファイト、ビス(C₁₋₉アルキルアリール)ペンタエリスリトールジホスファイト[例えば、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール

15 ジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなど]、トリフェニルホスフェート系安定剤(例えば、4-フェノキシ-9- α -(4-ヒドロキシフェニル)-*p*-クメニルオキシ-3, 5, 8, 10-テトラオキサ-4, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン、トリ

20 ス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスフェートなど)、ジホスフォナイト系安定剤(例えば、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチル)-4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイトなど)などの有機リン系安定剤が含まれる。リン系安定剤は、通常、分岐C₃₋₆アルキルフェニル基(特に、*t*-ブチルフェニル基)を有している。

25 (F 3) アミン系酸化防止剤

アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミン類、例えば、トリ又はテトラC₁₋₃アルキルピペリジン又はその誘導体(4-位にメトキシ、ベンゾイルオキシ、フェノキシなどが置換していてもよい2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなど)、ビス(トリ、テトラ又

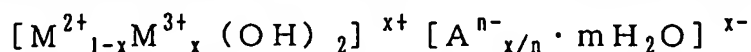
はペンタ C₁₋₃ アルキルピペリジン) C₂₋₂₀ アルキレンジカルボン酸
 エステル [例えば、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピ
 ペリジル) オギザレート、オギザレートに対応するマロネート、ア
 ジペート、セバケート、テレフタレートなど; ビス (1, 2, 2,
 5 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート]、1, 2-ビ
 ス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ) エタ
 ン、フェニルナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フ
 ェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1, 4-
 フェニレンジアミンなどが含まれる。

10 (F 4) ヒドロキノン系酸化防止剤

ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-tert-ブチ
 ルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、
 6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリ
 ンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチ
 15 オジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含
 まれる。

(G 1) 無機系安定剤

無機系安定剤には、ハイドロタルサイト及びゼオライトなどの無
 機金属系安定剤 (又は鉱物系安定剤) が含まれる。前記ハイドロタ
 20 ルサイトとしては、特開昭 60-1241 号公報及び特開平 9-5
 9475 号公報などに記載されているハイドロタルサイト類、例え
 ば、下記式で表されるハイドロタルサイト化合物などが使用できる。



(式中、M²⁺はMg²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺などの二価金属イオ
 25 ンを示し、M³⁺はAl³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺などの三価金属イオンを示
 す。Aⁿ⁻はCO₃²⁻、OH⁻、HPO₄²⁻、SO₄²⁻などのn価 (特に1
 価又は2価) のアニオンを示す。xは、0 < x < 0.5であり、m
 は、0 ≤ m < 1である。)

なお、ハイドロタルサイトは、「DHT-4A」、「DHT-4

A-2」、「アルカマイザー」などとして協和化学工業（株）から入手可能である。

前記ゼオライトとしては、特に制限されないが、例えば、特開平7-62142号公報に記載されているゼオライト〔最小単位セルがアルカリ及び／又はアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライト（A型、X型、Y型、L型及びZSM型ゼオライト、モルデン沸石型ゼオライト；チャバザイト、モルデン沸石、ホージャサイトなどの天然ゼオライトなど）など〕などが使用できる。

なお、A型ゼオライトは、「ゼオラムシリーズ（A-3、A-4、A-5）」、「ゼオスターシリーズ（KA100P、NA-100P、CA-100P）」などとして、また、X型ゼオライトは、「ゼオラムシリーズ（F-9）」、「ゼオスターシリーズ（NX-100P）」などとして、Y型ゼオライトは、「HSZシリーズ（320NAA）」などとして東ソー（株）、日本化学工業（株）から入手可能である。これらの無機系安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

（G2）反応性安定剤

反応性安定剤には、活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物が含まれる。

20 活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物としては、環状エーテル基（オキセタン基（環）、エポキシ基など）、酸無水物基、イソシアネート基、オキサゾリン基（環）、オキサジン基（環）、及びカルボジイミド基等から選択された少なくとも一種の官能基を有する化合物が例示できる。

25 エポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビニルシクロヘキセンジオキシドなどの脂環式化合物；パーサティック酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル化合物；ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル（ビスフェノールA型エポキシ樹脂）

などのグリシジルエーテル化合物；グリシジルアミン化合物；エポキシ基含有ビニル共重合体；エポキシ化ポリブタジエン；エポキシ化ジエン系モノマーースチレン共重合体；トリグリシジルイソシアヌレート；エポキシ変性（ポリ）オルガノシロキサンなどが挙げられる。

オキセタン基を有する化合物としては、例えば、イソフタル酸ジ
[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエステルやテレフタル酸
ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエステルなどのオキセ
タニルエステル化合物、オキセタニルエーテル化合物（例えば、ジ
10 [1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテルや3-エチル-
3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタンなどのアルキル
オキセタニル化合物、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキ
セタンなどのアリールオキセタニル化合物、1,4-ビス{[(3-
エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼンなどのア
15 ラルキルオキセタニルエーテル化合物、ビスフェノール-Aジ[1-
エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテルなどのビスフェノ
ール型オキセタン樹脂、モノ乃至ポリ[1-エチル(3-オキセタニ
ル)]メチルエーテル化フェノールノボラックやモノ乃至ポリ[1-
エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル化クレゾールノボラッ
20 クなどのノボラック型オキセタン樹脂など}、3-エチル-3-{
3-(トリエトキシシリル)プロポキシ}メチル}オキセタンなど
のオキセタン変性（ポリ）オルガノシロキサン、前記オキセタニ
ル単位を有する誘導体（例えば、前記[1-エチル(3-オキセタニ
ル)]メチル単位を有する誘導体など）に対応するアルキルオキセ
25 タニル単位を有する誘導体（例えば、アルキル(3-オキセタニル)
メチル単位を有する誘導体など）などが挙げられる。

酸無水物基を有する化合物としては、例えば、無水マレイン酸基
を有するオレフィン系樹脂（例えば、エチレン-無水マレイン酸共
重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等）などが挙げられる

。 イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート、ジフェニルメタンイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、これらのイソシアネートの変性体（例えば、イソホロンジイソシアネートの三量体など）などが挙げられる。

オキサゾリン基を有する化合物としては、例えば、2, 2' - (1, 3 - フェニレン) - ビス (2 - オキサゾリン) や 2, 2' - (1, 4 - フェニレン) - ビス (2 - オキサゾリン) などのビスオキサゾリン化合物や、オキサゾリン基を有するビニル系樹脂（例えば、ビニルオキサゾリン変性スチレン系樹脂等）などが挙げられる。

オキサジン基を有する化合物としては、例えば、2, 2' - ビス (5, 6 - ジヒドロ - 4 H - 1, 3 - オキサジン) などのビスオキサジン化合物などが挙げられる。

カルボジイミド基を有する化合物としては、例えば、ポリ (フェニルカルボジイミド)、ポリ (ナフチルカルボジイミド) などのポリアリールカルボジイミド、ポリ (2 - メチルジフェニルカルボジイミド)、ポリ (2, 6 - ジエチルジフェニルカルボジイミド)、ポリ (2, 6 - ジイソプロピルジフェニルカルボジイミド)、ポリ (2, 4, 6 - トリイソプロピルジフェニルカルボジイミド)、ポリ (2, 4, 6 - トリ tert - ブチルジフェニルカルボジイミド) などのポリアリールカルボジイミド、ポリ [4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジエチルフェニル) カルボジイミド]、ポリ [4, 4' - メチレンビス (2 - エチル - 6 - メチルフェニル) カルボジイミド]、ポリ [4, 4' - メチレンビス (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) カルボジイミド]、ポリ [4, 4' - メチレンビス (2 - エチル - 6 - メチルシクロヘキシルフェニル) カルボジイミド] などのポリ [アルキレンビス (アルキル又はシクロアルキルアリール) カル

ボジイミド]などが挙げられる。

これらの反応性安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

これらの酸化防止剤（F）及び／又は安定剤（G）は単独で又は
5 二種以上使用できる。酸化防止剤及び／又は安定剤の含有量は、例えば、難燃性樹脂組成物100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部、特に0.1～2重量部程度の範囲から選択できる。

本発明の難燃性樹脂組成物は、前記無機充填剤（C）を含むため、
10 ドリッピング防止効果に優れるが、さらに、フッ素系樹脂などのドリッピング防止剤（H）を添加することにより、燃焼時の火種及び融液の滴下（ドリップ）の抑制効果を高めてもよい。

（H）フッ素系樹脂

フッ素系樹脂（フッ素含有樹脂）（H）には、テトラフルオロエチ
15 レン、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどのフッ素含有モノマーの単独又は共重合体；前記フッ素含有モノマーと、エチレン、プロピレン、アクリレートなどの共重合性モノマーとの共重合体が含まれる。このようなフッ素系樹脂としては、
20 例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドなどの単独重合体；テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリ
25 フルオロエチレン共重合体などの共重合体が例示される。これらのフッ素樹脂は、一種で又は二種以上混合して使用できる。

前記フッ素系樹脂（H）は、粒子状で使用してもよく、平均粒径は、例えば、10～5000 μ m程度、好ましくは100～1000 μ m程度、さらに好ましくは100～700 μ m程度であっても

よい。

フッ素系樹脂（H）の含有量は、例えば、難燃性樹脂組成物 100 重量部に対して、0.01～100 重量部程度、好ましくは 0.1～5 重量部程度、さらに好ましくは 0.1～3 重量部程度である。

- 5 前記酸化防止剤、安定剤及びドリッピング防止剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。本発明の難燃性樹脂組成物は、これらの成分のうち、特に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系安定剤、無機系安定剤、反応性安定剤、及びフッ素系樹脂から選択された少なくとも一種を含むのが好ましい。
- 10 本発明の難燃剤は、燃焼時に樹脂表面の炭化を促進するためか、樹脂を高度に難燃化できる。また、ポリフェニレンオキシド系樹脂を含む非ハロゲン系の難燃剤を用いても、リン酸エステルと特定の窒素含有環状化合物のポリリン酸塩と組み合わせることにより、少量であってもベース樹脂（特に、ポリエステル系樹脂）を効果的に
- 15 難燃化でき、ブリードアウトが生じる虞がない。特に、難燃剤成分として窒素含有環状化合物を用いていた場合、樹脂組成物を着色することなく、難燃効果を大幅に向上できる。

- さらに、本発明の難燃性樹脂組成物は、目的に応じて他の添加剤を含んでいてもよい。他の添加剤としては、安定剤（紫外線吸収剤、
- 20 耐熱安定剤、耐候安定剤など）、滑剤、離型剤、着色剤、可塑剤、核剤、衝撃改良剤、摺動剤、充填剤（例えば、脂肪族又は芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂などの高融点有機質繊維など）などが例示できる。

- 25 本発明の樹脂組成物は、粉粒体混合物や熔融混合物であってもよく、ベース樹脂（例えば、ポリアルキレンアリレート系樹脂などのポリエステル系樹脂など）と、難燃剤と、無機充填剤と、必要により添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製できる。

本発明の樹脂組成物は、熔融混練し、押出成形、射出成形、圧縮

成形などの慣用の方法で成形できる。形成された成形体は、難燃性および成形加工性に優れているため、種々の用途に使用できる。例えば、電気・電子部品、オフィスオートメーション（OA）機器部品、家電機器部品、機械機構部品、自動車部品などに好適に用いることができる。

産業上の利用可能性

本発明では、特定の難燃剤とノボラック型エポキシ樹脂で処理された無機充填剤とを組み合わせる用いるので、難燃性樹脂組成物及び成形体のドリッピングを抑制できる。また、非ハロゲン系の難燃剤を用いて、ポリエステル系樹脂の特性を低下させることなく、高いレベルで難燃化された難燃性樹脂組成物及び成形体を得ることができる。

実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。尚、下記の試験により樹脂組成物の難燃性とブルーミング性を評価した。

（燃焼性試験）

UL 94 に準拠して、試験片の厚み 0.8 mm で燃焼試験を行い、難燃性とドリッピング性を評価した。

（ブルーミング性の評価）

0.8 mm の燃焼試験片を 150℃ で 5 時間加熱し、試験片表面の染み出し状態を目視観察し、以下の判断基準によりブルーミング性を評価した。

○：染み出しが全く見られない

△：若干の染み出しが見られる

×：著しい染み出しが見られる。

[ベース樹脂 A（ポリエステル系樹脂 A）]

A-1: ポリブチレンテレフタレート [ジュラネックス、固有粘度 = 1.0、ポリプラスチックス (株) 製]

A-2: ポリエチレンテレフタレート [ベルベット EFG、カネボウ合繊 (株) 製]

5 [難燃剤 B]

[ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂 B1 (PPO/PPS B1)]

B1-1: ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル [PPE ポリマー YPX-100F、三菱ガス化学 (株) 製]

10 B1-2: ポリ-1, 4-フェニレンスルフィド。

[リン酸エステル類 B2]

B2-1: レゾルシノールビス (ジ-2, 6-キシリルホスフェート) [PX200、大八化学工業 (株) 製]

15 B2-2: ハイドロキノンビス (ジ-2, 6-キシリルホスフェート) [PX201、大八化学工業 (株) 製]

B2-3: ビフェノールビス (ジ-2, 6-キシリルホスフェート) [PX202、大八化学工業 (株) 製]

B2-4: ビスフェノール-Aビス (ジフェニルホスフェート) [CR-741、大八化学工業 (株) 製]

20 B2-5: N, N'-ビス (ジ-2, 6-キシリルオキシホスフィニル) ピペラジン [1, 4-ピペラジンジイルテトラ-2, 6-キシリルホスフェート]

B2-6: N, N'-ビス (ジフェノキシホスフィニル) ピペラジン [1, 4-ピペラジンジイルテトラフェニルホスフェート]

25 B2-7: 環状フェノキシホスファゼン

B2-8: N, N'-ビス (ネオペンチレンジオキシホスフィニル) ピペラジン

[窒素含有環状化合物 B3]

B3-1: ポリリン酸メラミン・メラム・メレム複塩 [PMP2

00、日産化学工業（株）製]

B3-2: ポリリン酸アミド [スミセースPM、住友化学工業（株）製]

5 B3-3: ポリリン酸メラミン [Melapur 200、DSM（株）製]

B3-4: ポリメタリン酸メラミン: 特開平10-81691号公報の実施例1に準じて合成した化合物

B3-5: 硫酸メラミン [アピノン901、（株）三和ケミカル製]

10 B3-6: メラミンシアヌレート [MC610、日産化学工業（株）製]

[無機充填剤 C]

C-1: ノボラック型エポキシ樹脂を主成分とする表面処理剤1. 2wt%が付着した直径10 μ m、長さ3mmのガラスチョップドストランド

15 C-2: ノボラック型エポキシ樹脂を主成分とする表面処理剤1. 2wt%が付着した直径13 μ m、長さ3mmのガラスチョップドストランド

C-3: ビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とする表面処理剤1. 2wt%が付着した直径10 μ m、長さ3mmのガラスチョップドストランド

[スチレン系樹脂 D]

D-1: ポリスチレン [トーヨースチロールGP G200C、東洋スチレン（株）製]

25 D-2: アクリロニトリル-スチレン共重合体 [セビアンNJD、ダイセル化学工業（株）製]

[樹脂状難燃助剤 E1]

E1-1: ポリカーボネート [パンライトL1225、帝人化成（株）製]

E1-2: フェノキシ樹脂 [フェノトートYP-50、東都化成（株）製]

製]

E 1 - 3 : ノボラック型フェノール樹脂 [スミライトレジン P R - 5 3 6 4 7、住友デュレズ (株) 製]

5 E 1 - 4 : ポリアリレート [ポリアリレート U 1 0 0、ユニチカ (株) 製]

E 1 - 5 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 [エピコート 8 2 8、油化シェルエポキシ (株) 製]

[無機系難燃助剤 E 2]

E 2 - 1 : 赤リン [ノーバエクセル 1 4 0、燐化学工業 (株) 製]

10 E 2 - 2 : 無水リン酸 - 水素カルシウム : 平均粒子径 = 約 3 0 μ m [太平化学産業 (株) 製]

E 2 - 3 : 水酸化マグネシウム [キスマ 5 E、協和化学工業 (株) 製]

15 E 2 - 4 : 硼酸亜鉛 [ファイアーブレーク Z B、ボラックス・ジャパン (株) 製]

E 2 - 5 : 水酸化マグネシウム [N i 固溶体、ファインマグ S N、ティーエムジー (株) 製]

[酸化防止剤 F]

20 F - 1 : ペンタエリスリトール - テトラキス [3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] [イルガノックス 1 0 1 0、チバガイギー (株) 製]

[安定剤 G]

25 G - 1 : ビス (2, 6 - ジー t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト [アデカスタブ P E P 3 6、アデカアーガス (株) 製]

G - 2 : テトラキス (2, 4 - ジー t - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト [サンドスタブ P - E P Q、サンド (株) 製]

G - 3 : ハイドロタルサイト [D H T - 4 A、協和化学工業 (株) 製]

製]

G-4 : ゼオライト [ゼオラム A-3、東ソー (株) 製]

G-5 : パーサティック酸グリシジルエステル

G-6 : 1, 4-ビス { [(3-エチル-3-オキセタニル) メト
5 キシ] メチル } ベンゼン

[ドリップング防止剤 H]

H-1 : ポリテトラフルオロエチレン

実施例 1 ~ 4 5 及び比較例 1 ~ 1 3

上記成分を表 1 ~ 表 4 の割合 (重量部) で混合し、押出機により
10 混練押出して樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物を射出成形に
より試験用成形品を作製し、燃焼性、ドリップング性、ブルーミン
グ性を評価した。結果を表 1 ~ 表 4 に示す。

一、表

[illegible]

表 2

[illegible]

3表

[illegible]

表 4

	比較例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ポリスチレン系樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-2 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
PP0/PPS B1 重量部	B1-1 30	-	B1-1 30	-	B1-1 30	-	B1-1 30	B1-1 40	B1-1 40	B1-1 20	B1-1 40	B1-1 40	B1-1 40
リン酸エステル類 B2 重量部	-	B2-1 40	-	B2-1 40	-	B2-1 40	B2-1 40	B2-1 40	B2-1 40	B2-1 25	B2-5 40	B2-6 40	B2-7 40
窒素含有環状化合物 B3 重量部	-	-	-	-	-	-	-	B3-6 15	B3-5 15	B3-6 12	B3-6 15	B3-6 15	B3-6 15
無機充填剤 C 重量部	C-1 80	C-1 80	C-2 80	C-2 80	C-3 80	C-3 80	C-3 80	C-3 90	C-3 90	C-3 70	C-3 90	C-3 90	C-3 90
スリ系樹脂 D 重量部	D-1 10	D-1 10	D-1 10	D-1 10	D-1 10	D-1 10	D-1 10	-	D-1 10	-	-	-	-
樹脂状難燃助剤 E1 重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
無機系難燃助剤 E2 重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 0.8	F-1 1.0	F-1 1.0	F-1 0.8	F-1 1.0	F-1 1.0	F-1 1.0
安定剤 G 重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ドリンゲン防止剤 H 重量部	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.3	H-1 1.5	H-1 1.5	H-1 1.3	H-1 1.5	H-1 1.5	H-1 1.5
UL94燃焼試験	HB	HB	HB	HB	HB	HB	V-2	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
ドリンゲン性	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
ブレンディング性	○	×	○	×	○	×	○	○	○	○	○	○	○

請求の範囲

1. ベース樹脂 (A) と難燃剤 (B) と無機充填剤 (C) とで構成された難燃性樹脂組成物であって、前記難燃剤が、ポリフェニレンオキシド系樹脂及びポリフェニレンスルフィド系樹脂から選択された少なくとも一種 (B 1)、リン酸エステル類 (B 2)、及び窒素含有環状化合物 (B 3) で構成され、前記無機充填剤 (C) がノボラック型エポキシ樹脂を含む表面処理剤又は収束剤で処理されている難燃性樹脂組成物。
5
2. 無機充填剤 (C) が、ガラス繊維及びガラスフレークから選択された少なくとも一種である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。
10
3. 表面処理量が、無機充填剤 100 重量部に対して、表面処理剤又は収束剤 0.01 ~ 5 重量部である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。
4. さらにスチレン系樹脂 (D) を含有する請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。
15
5. ベース樹脂 (A) が、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、及びビニル系樹脂から選択された少なくとも一種の熱可塑性樹脂である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。
20
6. ベース樹脂 (A) が、1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、C₂₋₄アルキレンテレフタレート及びC₂₋₄アルキレンナフタレートから選択された少なくとも1種の単位を有するホモ又はコポリエステルである請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。
7. リン酸エステル類 (B 2) が縮合リン酸エステルであり、窒素含有環状化合物 (B 3) が、アミノ基含有トリアジン化合物のポリリン酸塩及びポリリン酸アミドから選択された少なくとも一種である請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。
25
8. ベース樹脂 (A) 100 重量部に対して、難燃剤 (B) 1

0～300重量部、及び無機充填剤（C）1～200重量部を含有する請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

9. 難燃剤（B）が、リン酸エステル類（B2）100重量部に対して、ポリフェニレンオキシド系樹脂及びポリフェニレンスル
5 フィド系樹脂（B1）10～500重量部と、窒素含有環状化合物（B3）0～1000重量部とを含有する請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

10. ポリブチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレートを主成分とするコポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、及び
10 びエチレンテレフタレートを主成分とするコポリエステルから選択された少なくとも一種のベース樹脂（A）と難燃剤（B）とガラス繊維（C）とで構成された難燃性樹脂組成物であって、前記難燃剤（B）が、下記成分（B1）、（B2）及び（B3）で構成され

（B1）ポリフェニレンオキシド系樹脂及びポリフェニレンスル
15 フィド系樹脂から選択された少なくとも一種、

（B2）縮合リン酸エステル、

（B3）メラミン及びメラミン縮合物から選択された少なくとも
1種と縮合度3～200のポリリン酸との塩
、前記ガラス繊維（C）の表面が、ガラス繊維100重量部に対し
20 て、ノボラック型エポキシ樹脂を含む表面処理剤又は収束剤0.05～3重量部で処理されている難燃性樹脂組成物。

11. さらに、樹脂状難燃助剤（E1）及び無機系難燃助剤（E2）から選ばれた少なくとも一種の難燃助剤を含む請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

25 12. 樹脂状難燃助剤（E1）が、ヒドロキシル基及びアミノ基のうち少なくとも一方を有する芳香族環を主鎖又は側鎖に有する樹脂、ポリアリレート系樹脂、芳香族エポキシ樹脂、並びにポリカーボネート系樹脂から選択された少なくとも一種の芳香族樹脂であり、無機系難燃助剤（E2）が、ホウ酸金属塩、リン酸水素金属塩、

金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、及び赤リンから選択された少なくとも一種である請求項 1 1 記載の難燃性樹脂組成物。

1 3. さらに、フッ素系樹脂、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系安定剤、無機系安定剤、及び活性水素原子に対して反応性の官能基を有する化合物から選ばれた少なくとも一種の添加剤を含む請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

1 4. 請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物で形成された成形体。

1 5. 電気・電子部品、オフィスオートメーション機器部品、家電機器部品、自動車部品、又は機械機構部品である請求項 1 4 に記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-47056 A (General Electric Co.), 14 March, 1985 (14.03.85), Claims; examples & EP 133641 A	1-15
A	JP 6-504563 A (General Electric Plastics B.V.), 25 May, 1994 (25.05.94), Claims; examples & EP 491986 A1 & EP 564545 A1 & WO 92/11314 A1	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2003 (10.03.03)Date of mailing of the international search report
25 March, 2003 (25.03.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 60-47056 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 1985.03.14, 特許請求の範囲、実施例 & EP 133641 A	1-15
A	JP 6-504563 A (ゼネラル エレクトリック プラスチックス ビー. ヴィー.) 1994.05.25, 特許請求の範囲、実施例 & EP 491986 A1 & EP 564545 A1 & WO 92/11314 A1	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.03.03

国際調査報告の発送日

25.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495